

Mechanische und FT-IR Untersuchungen von  
Polyurethanharnstoffelastomeren  
bei variablen Temperaturen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der  
Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie  
der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von  
**Ludmila Scheffner**  
aus Ust-Kamenogorsk

Essen 2007

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juli 2004 bis Juli 2007 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Essen unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. W. Siesler durchgeführt.

Referent:	Prof. Dr. H.W. Siesler
Korreferent:	Prof. Dr. M. Ulbricht
Tag der mündlichen Prüfung:	05.12.2007

„Hiermit bestätige ich, die Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln und ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben.“

Ludmila Scheffner

Herrn Prof. H. W. Siesler danke ich für die hervorragende fachliche Betreuung dieser Arbeit sowie für die hilfreichen Diskussionen, die zum Fortgang und Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. M. Ulbricht danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Mein weiterer Dank gilt Herrn Prof. A. Ayala (Universität von Ceara, Fortaleza, Brasilien) für die Unterstützung bei den DFT-Berechnungen der Modellverbindungen.

Ebenso möchte ich mich beim Herrn Dr. G. Hoffmann für die Erstellung spezieller Messprogramme und beim Herrn Dipl.-Chem. F. Pfeifer für die Hilfestellung bei allen technischen Frage bedanken.

Für die ständige Hilfsbereitschaft danke ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung..	1
2	Zusammenfassung.	2
3	Theoretischer Teil	
3.1	Polyurethanharnstoffe.	6
3.1.1	Chemie und übermolekulare Struktur von Polyurethanharnstoffen.	6
3.1.2	Polyurethanharnstoff-Elastomerfasern.	12
3.1.3	Wasserstoffbrückenbindung.	13
3.1.4	H/D-Isotopenaustausch.	16
3.1.5	Dichtefunktionaltheorie.	17
3.2	Schwingungsspektroskopie.	20
3.2.1	MIR-Spektroskopie.	20
3.2.2	Fourier-Transform-Spektrometer.	22
3.2.3	Polarisationsmessungen.	24
3.3	Mechanische Eigenschaften.	28
3.4	Dehnungsinduzierte Orientierung von segmentierten Polyurethanen.	33
4	Experimenteller Teil.	34
4.1	Untersuchte Proben.	34
4.2	Probenpräparation.	35
4.3	Messtechnik.	36
5	Ergebnisse und Diskussion.	39
5.1	Polyesterurethanharnstoff.	39
5.1.1	Messungen bei Raumtemperatur.	39
5.1.1a	Mechanische Eigenschaften, Orientierung der Polymerketten und Kristallisationsverhalten..	39
5.1.1b	NH/ND-Isotopenaustausch.	49
5.1.1c	Theoretische Berechnungen.	53
5.1.1d	Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen.	67
5.1.2	Messungen bei variablen Temperaturen.	70

5.1.2a	Einfluss der Temperatur auf die mechanischen Eigenschaften, die Kristallisation und die Orientierung der Polymerketten sowie die Wasserstoffbrückenbindungen. . . . .	70
5.2	Polyetherurethanharnstoff. . . . .	82
5.2.1	Messungen bei Raumtemperatur. . . . .	82
5.2.1a	Mechanische Eigenschaften, Orientierung der Polymerketten und Kristallisationsverhalten.. . . .	82
5.2.1b	NH/ND-Isotopenaustausch. . . . .	92
5.2.1c	Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. . . . .	97
5.2.2	Messungen bei variablen Temperaturen. . . . .	100
5.2.2a	Einfluss der Temperatur auf die mechanischen Eigenschaften, die Kristallisation und die Orientierung der Polymerketten sowie die Wasserstoffbrückenbindungen. . . . .	100
5.3	Vergleich der PESUU Probe mit der PEUU Probe anhand der mechanischen und spektroskopischen Daten. . . . .	114
6	Literaturverzeichnis. . . . .	127



# 1 Einleitung

Polyurethane sind eine umfangreiche Klasse von Polymeren ganz unterschiedlicher Zusammensetzung und dementsprechend vielfältigem Eigenschaftsbild. In der Vielzahl der zur Verfügung stehenden Aufbaukomponenten und der Möglichkeiten des gesteuerten Aufbaus über Zwischenstufen (Prepolymere), vor allem aber in der Anpassungsfähigkeit der Herstellung und Zusammensetzung an verschiedenartige Verfahrenstechniken und unterschiedlichste Produktanforderungen werden sie von keiner anderen Polymerenklasse übertroffen.<sup>[1]</sup>

Polyurethane erfüllen die unterschiedlichsten Aufgaben in verschiedenen Anwendungsbereichen, entsprechend ihren Eigenschaften, die außer von der chemischen Beschaffenheit von ihrer physikalischen Überstruktur abhängen. Demzufolge ist es von großem Interesse die strukturellen Änderungen bei thermischer und mechanischer Beanspruchung zu untersuchen. Die Fourier-Transform-Infrarot (FTIR)-Spektroskopie erlaubt es, während eines mechanischen (rheologischen) Experimentes gleichzeitig optische Eigenschaften mit ausreichend hoher zeitlichen Auflösung zu messen. Bei diesen sogenannten rheo-optischen Untersuchungen werden Polymerfolien Spannungs-Dehnungs-Versuchen bei verschiedenen Temperaturen unterworfen und zeitgleich werden Spektren mit parallel und senkrecht zur Verstreckrichtung polarisierter Strahlung aufgenommen. Die Kombination der gewonnenen Daten spiegelt den Einfluss der Temperatur auf die morphologische Struktur der untersuchten Polymere unter Zugbelastung wider.

## 2 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war, mit Hilfe der rheo-optischen FTMIR-Spektroskopie die strukturellen Änderungen in einem Polyesterurethanharnstoff (PESUU) und einem Polyetherurethanharnstoff (PEUU) während uniaxialer Zugbeanspruchung bei Temperaturen von  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $+70^{\circ}\text{C}$  zu untersuchen.

Die untersuchten Polymere gehören zur Stoffklasse thermoplastischer Elastomere, die eine charakteristische Segmentstruktur aufweisen. Die Hartsegmentdomänen sind in einer normalerweise geknäult vorliegenden Weichsegmentmatrix dispergiert. Die ausgeprägten mechanischen und strukturellen Eigenschaften der untersuchten Polyurethanharnstoffe sind unter anderem auf diese übermolekulare Ordnungsstruktur zurückzuführen. Dabei bestimmen die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen verschiedenen Segmenten in hohem Maße die resultierende Morphologie der untersuchten Polymere. Die Variation des Weichsegmentes führt zu Änderungen der Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen den Domänen, was sich im Verformungsverhalten und den strukturellen Eigenschaften bei verschiedenen Temperaturen widerspiegelt.

Unter der Einwirkung von Zugkräften finden in Polyurethanharnstoffen unterschiedliche Orientierungs- und Gleitvorgänge innerhalb der Domänen statt. Die Unterschiede in den Polarisationspektren werden durch die Vorzugsorientierung der Polymerketten infolge der Dehnung hervorgerufen. Durch Auswahl charakteristischer Absorptionsbanden, die spezifischen Domänen zugeordnet werden, können diese Orientierungsphänomene studiert werden. Anhand kristallinitätsempfindlicher Banden wurde auch die Änderung des Ordnungsgrades der Weichsegmente der beiden Polymere als Funktion der Dehnung und Temperatur untersucht.

Zusammenfassend können für die PESUU und PEUU Polyurethanharnstoffe folgende Aussagen bezüglich der strukturellen Änderungen während der Deformation als Funktion der Temperatur getroffen werden:

- Die Kristallisation der ursprünglich amorphen Polyester- und Polyetherweichsegmente wird durch die Dehnung und Temperaturabnahme begünstigt. Dadurch werden größere Zugkräfte zur Verformung der untersuchten Polymere erforderlich.
- Die Temperaturerhöhung von  $+24^{\circ}\text{C}$  auf  $+50^{\circ}\text{C}$  führte beim Polyesterurethanharnstoff wegen der Lockerung der Wasserstoffbrückenbindungen zu einer Abnahme des Elastizitätsmoduls. Dagegen beobachtet man beim Polyetherurethanharnstoff für die gleiche



Temperaturerhöhung eine Zunahme des Elastizitätsmoduls, die vermutlich auf die stärkeren NH-Wasserstoffbrückenbindungen zum Ethersauerstoff zurückzuführen ist.

- Die durch die  $\nu(\text{CH}_2)$  - Absorption charakterisierten Orientierungsfunktionen der Polyester- und Polyetherweichsegmente zeigen bei allen gemessenen Temperaturen eine linear anwachsende Ausrichtung der Polymerketten in die Dehnungsrichtung. Die Erniedrigung der Temperatur bewirkt eine Strukturänderung der untersuchten Polymere. Dabei verringert sich das freie Volumen, die intermolekularen Wechselwirkungen werden stärker und dadurch die Segmentbewegungen eingeschränkt. Die PESUU und die PEUU Proben verlieren ihre elastischen Eigenschaften, der Elastizitätsmodul wird sehr hoch, die Dehnbarkeit dagegen klein. Die höheren Zugkräfte, die mit Temperaturabnahme zur Verformung benötigt werden, bewirken eine bessere Orientierung der Weichsegmente. Im Falle der PEUU Probe werden bei allen Temperaturen größere Orientierungswerte als bei der PESUU Probe erreicht, was auf die größere Beweglichkeit der Polyetherweichsegmente zurückzuführen ist. Die Weichsegmentorientierung der PESUU Probe bei zyklischer Belastung ist bei allen gemessenen Temperaturen ( $-20^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ,  $+24^\circ\text{C}$ ) reversibel. Dagegen zeigt die PEUU Probe nur bei Raumtemperatur ein reversibles Orientierungsverhalten.
- Die lamellenförmigen Hartsegmente, die durch die Amid I  $\nu(\text{C=O})_{\text{urea}}$ -Absorption charakterisiert werden zeigen während einer kontinuumsmechanischen Affin-Deformation eine negative Orientierung infolge der senkrechten Ausrichtung der Polymerketten zur Streckrichtung. Mit steigender Dehnung wird wegen der zunehmenden Streckung der Weichsegmente die molekularmechanische Kraftübertragung durch die einzelnen Ketten auf die Hartsegmentdomänen stärker. Dadurch werden die lamellaren Hartsegmente teilweise zerstört und die neu gebildeten, fibrillären Bruchstücke orientieren sich in Streckrichtung. Die Temperaturabnahme führt zu einer besonderen Stabilität der lamellenförmigen Hartsegmente infolge der stärker werdenden intermolekularen H-Brückensysteme der Harnstoffcarbonylfunktionalitäten. Das Minimum der Negativorientierung verschiebt sich daher nach größeren Dehnungen und negativeren Werten des Orientierungsfaktors. Bei  $-20^\circ\text{C}$  werden aber unter dem Einfluss der großen Zugkräfte, die zu einer Verformung erforderlich sind, die H-Brücken so geschwächt, dass die Umorientierung der Segmente schon bei kleineren Dehnungen stattfindet. Die Temperaturerhöhung bewirkt ebenfalls eine Zerstörung der übermolekularen Ordnungsstruktur bedingt unter anderem durch die Lockerung der Wasserstoffbrückenbindungen. Dementsprechend beobachtet man eine Verschiebung des Minimums der Negativorientierung zu kleineren Negativwerten und kleineren Dehnungen. Die Hartsegmente weisen ein irreversibles Orientierungsverhalten auf. Man beobachtet mit

steigender Dehnung kleinere Negativwerte und eine zunehmende Positivorientierung, da die neu gebildeten fibrillären Lamellenbruchstücke nicht mehr zur Negativorientierung beitragen.

- Im Falle des Polyesterurethanharnstoffes deutet eine Verschiebung der Orientierungsfunktionen der Harnstoffcarbonylfunktionalitäten zu größeren Negativwerten bei allen Temperaturen ( $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $+24^{\circ}\text{C}$ ,  $+50^{\circ}\text{C}$ ) auf einen besonders hohen Gehalt lamellenförmiger Hartsegmentdomänen im Vergleich zu der PEUU Probe hin. Die Wasserstoffbrückenbindungen der NH-Gruppen sind im PEUU stärker als im PESUU. Dieser Unterschied ist auf die stärkeren H-Brückenbindungen der NH-Harnstoff- und NH-Urethanfunktionalitäten zum Polyetherweichsegment zurückzuführen. Offensichtlich wird die Bildung lamellenförmiger Hartsegmentdomänen im Polyetherurethanharnstoff dadurch behindert. Danach ist entgegen früheren Arbeiten<sup>[21]</sup> die Segregation von Hart- und Weichsegmentbereichen bei der PESUU Probe größer als bei der PEUU Probe. Die Größe der lamellenförmigen Domänen hat eine Auswirkung auf die Orientierung der Hart- und Weichsegmente. Der Übergang von einer kontinuums- zu einer molekularmechanischen Kraftübertragung erfolgt beim Polyetherurethanharnstoff bei kleineren Dehnungen als beim Polyesterurethanharnstoff. Entsprechend dem größeren Gehalt fibrillärer Domänen im Falle der PEUU Probe im Vergleich zur PESUU Probe beobachtet man bei ersterer auch eine bessere Orientierung der Polyetherweichsegmentmatrix für alle Temperaturen.
- Die NH-Funktionalität ist sowohl in Harnstoff- und Urethaneinheiten der segregierten Hartsegmente als auch in nicht-assoziierten Urethaneinheiten der Weichsegmentmatrix vertreten. Die breite, unsymmetrische  $\nu(\text{NH})$ -Absorption repräsentiert die in Weich- und Hartsegmenten unterschiedlich stark wasserstoffbrückegebundenen NH-Gruppen. Somit stellt die Orientierungsfunktion dieser Bande einen Mittelwert für die Orientierungsfunktionen aller NH-Funktionalitäten dar. Dementsprechend ist die Negativ-Orientierung weniger ausgeprägt als bei den  $\text{C}=\text{O}_{\text{urea}}$ -Funktionalitäten.
- Das Orientierungsverhalten ausgewählter  $\nu(\text{NH})$ -Bereiche bei verschiedenen Temperaturen und die NH/ND-Isotopenaustauschexperimente der beiden Polymere bei Raumtemperatur ergaben, dass im Falle der PESUU Probe die linke Teilfläche der  $\nu(\text{NH})$ -Absorption im wesentlichen die in Weichsegmenten lokalisierten NH-Gruppen repräsentiert. Die rechte Teilfläche charakterisiert vor allem die in Hartsegmenten stark wasserstoffbrückegebundenen NH-Funktionalitäten. Dagegen handelt es sich im Falle der PEUU Probe bei den NH-Gruppen, deren spektroskopische Beiträge in der rechten Teilfläche der  $\nu(\text{NH})$ -Bande vertreten sind, um die hauptsächlich in Weichsegmenten lokalisierten stark an C-O-C gebundenen NH-Funktionalitäten. Das Absorptionsmaximum charakterisiert zum

größten Teil die in Hartsegmenten assoziierten NH-Funktionalitäten. Die Separation der Hartsegmente von der Polyethermatrix und damit die Differenzierung deren Orientierungsfunktionen nimmt mit abnehmender Temperatur zu und erreicht bei  $-20^{\circ}\text{C}$  ein Maximum. Dagegen ist die Differenzierung der Orientierungsfunktionen der in Hart- und Weichsegmenten vertretenen NH-Gruppen im Falle des Polyesterurethanharnstoffes bei Raumtemperatur am größten.

- Die NH/ND-Deuterierungsversuche ergaben, dass bei vergleichbarer Anzahl der NH-Harnstoff- und NH-Urethanfunktionalitäten der Polyesterurethanharnstoff anfänglich zwar eine höhere Austauschgeschwindigkeit aufweist aber insgesamt keine größere Zugänglichkeit als der Polyetherurethanharnstoff zeigt. Dieses Verhalten ist offensichtlich auf die schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen zwischen NH- und C=O-Funktionalitäten im Polyesterweichsegment im Vergleich zu NH- und C-O-C-Gruppen im Polyetherweichsegment zurückzuführen.
- Ein Vergleich der Spektren von nicht-deuterten und deuterten Polymeren zeigt, an welchen Banden Schwingungen der NH-Gruppe beteiligt sind. Da eine Zuordnung der beobachteten Absorptionen im Wellenzahlbereich von  $1620\text{ cm}^{-1}$ - $1500\text{ cm}^{-1}$  durch die Schwingungskopplungen erschwert ist, wurden auf dem quantenmechanischen DFT (Density Functional Theory) Verfahren basierende Berechnungen der Spektren von Modell-Verbindungen niedermolekularer Harnstoffe und Urethane durchgeführt, um die Zuordnung zu unterstützen. Dabei wurde unter anderem die Absorptionsbande bei  $1593\text{ cm}^{-1}$ , die in beiden untersuchten Polyurethanharnstoffen auftritt als  $\delta(\text{NH})_{\text{ar urea}}$  und  $\delta(\text{NH})_{\text{urethan}}$  - Deformationsschwingung neu gedeutet.

## 3 Theoretischer Teil

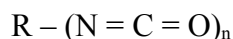
### 3.1 Polyurethanharnstoffe

#### 3.1.1 Chemie und übermolekulare Struktur von Polyurethanharnstoffen

Hochpolymere sind aus Molekülen von sehr hoher Molmasse, den sogenannten Makromolekülen, aufgebaut. Das jüngste Verknüpfungsprinzip, die Polyaddition, bei der niedermolekulare, polyfunktionelle Verbindungen miteinander verbunden werden, ohne dass ein Nebenprodukt gebildet wird, wurde im Jahre 1937 von Otto Bayer (IG Farben) durch die Entdeckung der Polyurethane in die Kunststoffchemie eingeführt.<sup>[2]</sup>

Polyurethane enthalten in der Kette die charakteristische Gruppierung  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ . „Urethan“ war ursprünglich der Trivialname für das Ethylurethan (Ethylcarbamat, Carbamidsäureethylester)  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$ , das z.B. aus Harnstoff  $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$  und Ethanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  synthetisiert werden kann. Da Harnstoff erstmals aus Urin isoliert wurde, bekam das Ethylcarbamat den Namen „Urethan“ (urina + ethanol = urethan).

Die Schlüsselsubstanzen für die Polyurethanchemie sind Polyisocyanate der allgemeinen Formel <sup>[1]</sup>



$$n = 2 - 4$$

Die technisch wichtigste Polyreaktion der Isocyanate ist deren Addition an Verbindungen mit aciden Wasserstoffatomen des allgemeinen Typs  $\text{XH}$ . Bei dieser Polyaddition wandert der Wasserstoff zum N-Atom und der Rest wird mit dem C-Atom verknüpft. Ursache ist meist die Polarisierung der funktionellen Gruppe mit einer Positivierung des Kohlenstoffatoms.<sup>[4]</sup> In Verbindung mit Hydroxylgruppen entstehen dabei Urethane und Amine reagieren zu Harnstoffderivaten.<sup>[23]</sup> Technisch wird die Polyurethan-Bildung durch Basen katalysiert. Als Katalysatoren dienen tertiäre Amine (Triethylamin, Triethylendiamin usw.) und metallorganische Verbindungen, hauptsächlich Zinnverbindungen.

Je nach Äquivalenz der Reaktanden oder Überschuss an Isocyanatgruppen entstehen verschiedene Gruppierungen. Bei der Umsetzung von Diolen mit Diisocyanaten erhält man zwangsläufig lineare Polyurethane. Vernetzte Polyurethane erhält man durch Einsatz tri- oder polyfunktioneller Ausgangsprodukte.

Die strukturelle Vielfalt bei den Polyisocyanaten und Polyolen ist sehr groß. So können ein- und mehrkernige aromatische, aromatisch-aliphatische, aliphatische oder cycloaliphatische Produkte als Polyisocyanate in die Reaktion eingesetzt werden. Aufgrund der wesentlich höheren Reaktionsfähigkeit der aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen und deren wirtschaftlicheren Zugänglichkeit kommt den aromatischen Typen mengenmäßig die weitaus größte Bedeutung zu. Neben dem hauptsächlich verwendeten 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) wird auch hydriertes MDI sowie 1,5-Naphthalindiisocyanat (NDI) und 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) eingesetzt.

Die verschiedenartigen Diisocyanate werden mit einer ebenso großen Vielzahl hydroxylgruppenhaltiger Substanzen (Polyole) umgesetzt. Die Funktionalität dieser Polyole, d. h. die Anzahl der Hydroxylgruppen pro Molekül, variiert bei den einfacher aufgebauten Verbindungen zwischen 2 und 8, kann aber bei den sog. modifizierten Polyether-Polyolen auch sehr große Werte annehmen. Über 90% der bei der Polyurethan-Herstellung verwendeten Polyole sind sog. Polyether-Polyole, hochmolekulare Polyether mit zwei oder mehr OH-Gruppen pro Molekül. Sie werden durch eine mit Wasser oder Ethylenglycol bzw. Propylenglycol initiierte Polymerisation der cyclischen Ether Ethylenoxid, Propylenoxid oder Tetrahydrofuran hergestellt. Einige Poly(propylenoxid)e sind auch mit Ethylenoxid verkappt ( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  als Endgruppe). Außerdem werden zur Herstellung flexibler Polyurethane als Diole auch verschiedene Polyester-Polyole mit Hydroxyl-Endgruppen verwendet.

Polyurethane sind sehr beständig gegen alkalische oder saure Verseifungen; sie können zudem mit hoher Geschwindigkeit erzeugt werden. Diese Eigenschaften und die Vielzahl möglicher Grundbausteine führen zu einer Reihe von Polymeren, die von harten Kunststoffen bis zu weichen Elastomeren reichen. Weltweit wurden im Jahre 2000 ca.  $8,6 \cdot 10^6$  t/a Polyurethane verbraucht, davon 40% Weichschaumstoffe (für Möbel, Matratzen, Autositze, Verpackungen), etwa 30% Hartschaumstoffe (für Isolierungen) und der Rest für Elastomere, thermoplastische PUR, Lacksysteme usw. Die Weichschaumstoffe enthalten lange, elastifizierend wirkende Ketten zwischen den Urethan- und Harnstoffgruppen durch Verwendung unverzweigter Hydroxyverbindungen. Sie enthalten in der Regel 80 Prozent offene Poren. Hartschaumstoffe sind stark vernetzt und enthalten viele verhärtend wirkende Urethan- und Harnstoffgruppen durch Verwendung kurzkettiger verzweigter Polyole. Polyurethan-Hartschaumstoff ist in der Regel geschlossenzellig; für Spezialzwecke sind auch offenzellige Typen zugänglich. <sup>[53]</sup>

Ca. 1/3 der Weltproduktion an Polyurethanen wird in der Bauindustrie verwendet, je 1/6 in der Autoindustrie und für Kühlaggregate.

Für weitmaschige Polymernetzwerke (Elastomere) müssen längere flexible Kettensegmente eingeführt werden. Zur Lösung dieses Problems verwendet man langkettige Diole mit Molmassen von 2000 auf Basis von Polyethern (Polyoxypropylen, Polytetrahydrofuran) oder Polyester.<sup>[5]</sup>

Viele PUR-Elastomere und nahezu alle Polyurethanharnstoffe werden nach einem Prepolymer-Verfahren hergestellt. Besonders Produkte mit endständigen NCO-Gruppen, sogenannte NCO-Prepolymere haben als Zwischenstufen beim Aufbau von Polyurethanelastomeren große praktische Bedeutung, da sie mit einer Vielzahl von aktiven, Wasserstoff enthaltenden Verbindungen, umgesetzt werden können.

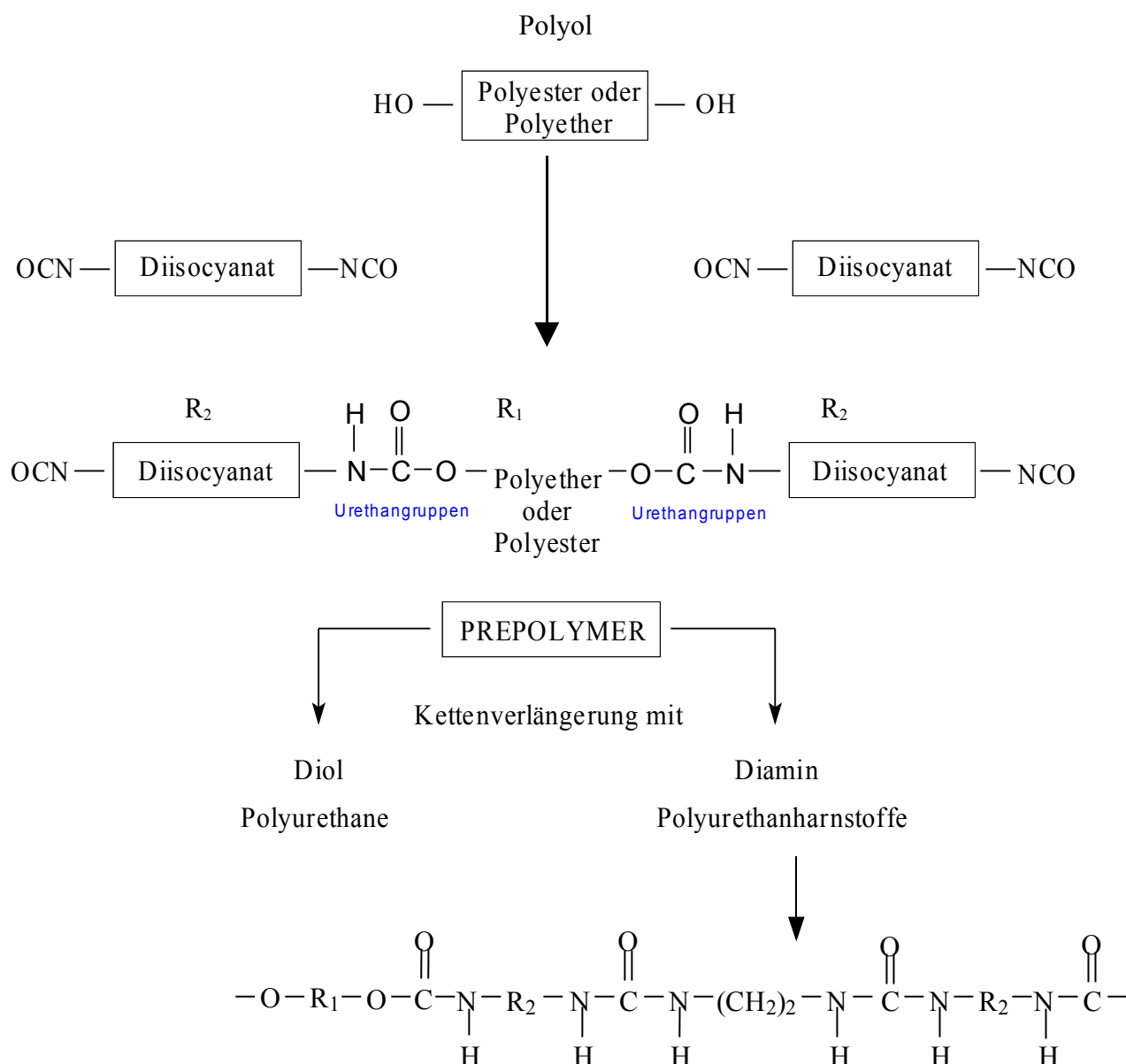


Abb. 3.1 Prepolymer-Verfahren für die Herstellung der Polyurethanelastomere<sup>[55]</sup>

In der Abb. 3.1 ist das Prepolymer-Verfahren mit der typischen Struktur für die in dieser Arbeit untersuchten Polymere dargestellt. Die Synthese erfolgt in zwei Schritten. In einem ersten Schritt wird die Hydroxylkomponente mit überschüssigem möglichst aromatischem Diisocyanat umgesetzt, wobei „verlängerte“ Diisocyanate entstehen (Copolymere mit Isocyanat-Endgruppen).

Im zweiten Schritt wird das Prepolymer verlängert, was wie folgt erreicht werden kann:

- a. Mit im Unterschuss vorliegenden aromatischen Diaminen erfolgt zunächst eine weitere Kettenverlängerung über Harnstoffgruppen und dann unter Vernetzung eine Reaktion der überschüssigen Isocyanatgruppen mit den Harnstoffgruppen zu Biuretgruppen.
- b. Mit im Unterschuss vorhandenen Glykolen (z. B. 1,4-Butandiol) entstehen unter Kettenverlängerung Urethangruppen und mit überschüssigen Isocyanatgruppen weiter Allophanate. Die Allophanate werden bei Temperaturen von ca. 150°C gespalten, so dass die bei Raumtemperatur vernetzten Polymere bei höheren Temperaturen wie Thermoplaste verarbeitet werden können.

Mit fortschreitender Reaktion entstehen Makromoleküle, die einen Segmentaufbau aufweisen. Polymerphysikalisch handelt es sich um eine neuartige Klasse elastischer Produkte, deren Charakteristikum die Segmentstruktur (Block-Copolymer-Struktur) der Primärkette ist. Moderne PUR-Elastomere für Werkstoffe und Fasern sind aus Hartsegmenten und beweglichen, normalerweise geknäult vorliegenden Weichsegmenten aufgebaut. „Hart“ und „weich“ beziehen sich hier nicht auf den Widerstand gegen Belastungen, sondern auf die Lage der Glas temperatur relativ zur Anwendungstemperatur. Die beobachtete Zweiphasigkeit des ursprünglichen Reaktionsgemisches beruht im allgemeinen darauf, dass die Grundkomponenten nur begrenzt mischbar sind. Die wenig polaren, tief schmelzenden amorphen Weichsegmente, die meist aus aliphatischen Polyethern oder Polyestern bestehen, sind unverträglich mit den polaren hochschmelzenden Hartsegmenten. Infolgedessen kommt es zu einer Entmischung (Segregation). Der Entmischungsgrad zwischen Hart- und Weichsegmentbereichen hängt von den Wechselwirkungen (Affinitäten) der Hartsegmente zueinander bzw. zu den Weichsegmenten ab. Die Entmischung ist daher bei Polyesterurethanen geringer als bei Polyetherurethanen und am stärksten bei Polybutadienurethanen. Die Affinität zwischen den Hartsegmenten hängt in hohem Maß von der Symmetrie des Diisocyanats und vom jeweiligen Kettenverlängerer (Diol bzw. Diamin)

ab, da diese die sterische Symmetrie der Hartsegmente und damit die Möglichkeit zur Ausbildung geordneter Strukturen beeinflussen. Kettenverlängerer mit einer geraden Anzahl von  $\text{CH}_2$ -Gruppen ergeben Hartsegmente mit höherem Schmelzbereich als solche mit ungradzahligem Kettenverlängerer. Weiter sind Harnstoff-Hartsegmente, die mit niedermolekularen Diaminen anstelle von Glykolen erzeugt wurden, polarer als Urethan-Hartsegmente (höhere Konzentration an NH-Dipolen). Bereits sehr kurze Hartsegmente dieser Art führen zur Segregation. Je nach chemischer Natur und Länge der Hartsegmente (Primärstruktur) und Vollständigkeit ihrer Segregation entstehen durch geordnete Parallel-Lagerungen räumliche Nahordnungsbereiche (Sekundärstruktur), die meist parakristalliner Natur sind. Die Sekundärstruktur beruht auf der Nahordnungswechselwirkung zwischen den Hartsegmenten.

Innerhalb eines Polyurethans wirken an seinen Makromolekülen Haupt- und Nebenvaleanzkräfte und bestimmen seine Eigenschaften. Bei den Hauptvalenzkräften handelt es sich um die chemischen Atombindungen innerhalb eines Moleküls. Die Nebenvaleanzkräfte, auch zwischenmolekulare Kräfte, sind die zwischen den Makromolekülen, aber auch zwischen verschiedenen Segmenten des gleichen Makromoleküls wirksamen Kräfte, die auf der Verteilung und Bewegung der Elektronen beruhen. Sie lassen sich ihrem Ursprung nach in folgende Gruppen einteilen <sup>[24]</sup>:

- Dispersionskräfte
- Dipolkräfte
- Induktionskräfte
- Wasserstoffbrückenbindung.

In den meisten Polymeren wirken verschiedene Nebenvaleanzbindungsarten gleichzeitig, allerdings mit unterschiedlichen Anteilen. Bei den Polyurethanen ist die Wasserstoffbrückenbindung besonders ausgeprägt. Die Sekundärstruktur eines Hartsegmentes bei Diol-verlängerten Elastomeren ist vor allem durch die Wasserstoffbrücken zwischen Urethangruppen und bei Diamin-verlängerten Elastomeren zwischen gegenüberliegenden Harnstoffgruppen gekennzeichnet. Man unterscheidet zwei Typen von Hartsegmenten:



- Fibrilläre Hartsegmente, bei denen die Segmentlängsachse mit der Polymerkettenrichtung zusammenfällt
- Lamellare Hartsegmente, deren Segmentlängsachse senkrecht zur Polymerkettenrichtung steht

Bei der Diamin-Verlängerung hat man eher lamellare Hartsegmentdomänen zu erwarten, da die seitliche Wachstumstendenz der Domänen durch Harnstoffgruppen bestimmt wird, die eine höhere Kohäsionsenergie als die Urethangruppen aufweisen.<sup>[13]</sup>

Das hochwertige Eigenschaftsbild dieser Produkte ist auf die Zwei- oder Mehrphasigkeit zurückzuführen (Abb. 3.2). Die kohärente Matrix aus flexiblen Weichsegmenten verleiht dem Material seine hohe Verformbarkeit. In den Hartsegmentdomänen sind die Moleküle dagegen durch physikalische Wechselwirkungen festgelegt. Wegen ihrer kovalenten Ankopplung an die Weichsegmente verhindern sie ein plastisches Fließen der Ketten und erzeugen so das elastische Rückstellvermögen.

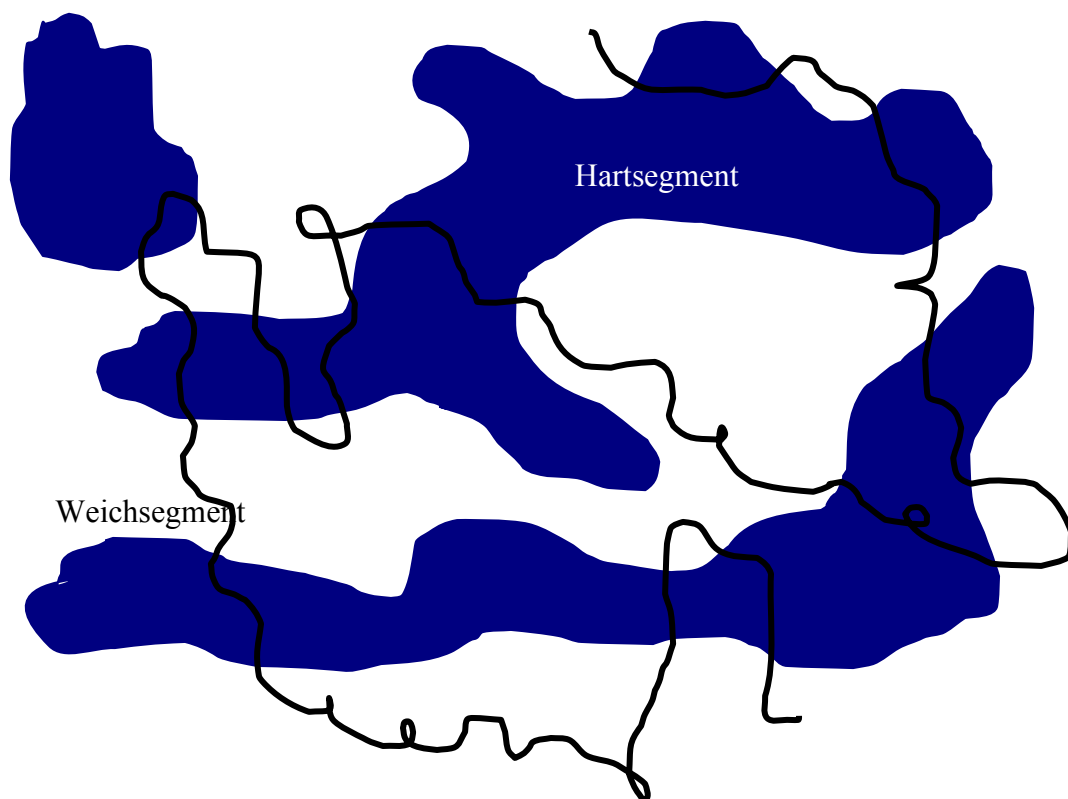


Abb.3.2 Domänenstruktur in Polyurethanen mit unvollständiger Phasenseparation <sup>[39]</sup>

### 3.1.2 Polyurethanharnstoff - Elastomerfasern

Bei sorgfältiger Kontrolle der Äquivalenz (schwacher Überschuss des Isocyanats wegen Nebenreaktionen) werden schwach vernetzte Polymere erhalten, die als elastische Fasern dienen (Europa: Elasthan; USA: Spandex). Spandex - Fasern sind nach der Definition der U.S. Federal Trade Commission elastische Fasern, deren faserbildende Komponente zu wenigstens 85 Gew.-% aus einem segmentierten Polyurethan besteht. Die Kunstfaser wurde 1959 beim amerikanischen Chemiekonzern DuPont von Joseph Shivers erfunden. Das bekannteste Warenzeichen für Elasthan ist der von DuPont eingeführte Markenname Lycra. Andere Markennamen sind Elasthan (Invista), Dorlastan (Lanxess) und Linel (Fillatice). Der Aufbau aus segmentiertem Polyurethan bringt neben hoher Dehnbarkeit elastische Eigenschaften. Elasthane gehören zu den Elastofasern. Das Elastomerverhalten wird beeinflusst von den verwendeten Ausgangsstoffen, dem Syntheseverfahren, dem Spinnprozess und der Nachbehandlung. Technisch werden die Elasthane nach dem Prepolymer-Verfahren hergestellt. Die langkettigen Dihydroxyverbindungen werden mit aromatischen Diisocyanaten umgesetzt. Den für die Elastomereigenschaften notwendigen Einbau hochschmelzender Urethan- und/oder Harnstoff-Gruppen in das Faserpolyurethan erreicht man durch Zusatz von kurzkettigen Dihydroxy- oder Diaminverbindungen (Kettenverlängerer). Die langkettigen Diole sind für die Dehnbarkeit verantwortlich (Weichsegmente), während Urethan- und Harnstoff-Gruppen im wesentlichen für die Formbeständigkeit des Polymeren sorgen (Hartsegmente).

Um Chemiefasern herzustellen, benötigt man zähe, fadenziehende Flüssigkeiten. Das durch Lösen oder Erhitzen entstandene Material heißt Spinnmasse. Elasthane werden nach allgemein für Synthesefasern angewandten Spinn- und Nachbehandlungsprozessen nur als Filamentgarne hergestellt. Um aus Spinnmassen Filamente (Endlosgarne) zu gewinnen, werden unterschiedliche Spinnverfahren angewendet: Trockenspinnverfahren, Nassspinnverfahren, Reaktivspinnverfahren und Schmelzspinnverfahren. Bei allen Verfahren wird das spinnbare Material durch die äußerst feinen Öffnungen einer Spinn Düse gepresst und beim Austritt zu Filamentgarnen zusammengefasst und aufgespult.

Da Elasthan-Fasern die höchste Dehnungselastizität aller textilen Rohstoffe besitzen, werden sie überall da eingesetzt, wo ein hohes Maß an dauerhafter Elastizität verlangt wird, wie z. B. Strumpfwaren, Sportbekleidung, Bademoden, Miederwaren sowie Web- und Maschenwaren.<sup>[35]</sup>

### 3.1.3 Wasserstoffbrückenbindung

In einigen stark polaren kovalenten Protonenbindungen zeigt das Wasserstoffatom eine merklich ausgeprägte Feldwirkung. Bei genügender Annäherung von Atomen mit einsamen Elektronenpaaren oder Atomgruppierungen mit  $\pi$ -Elektronen, also mit leicht beweglichen Elektronen, kommt es zur Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung. Dabei kommt es auf die Polarisierbarkeit der beteiligten Gruppen an. Bei der eigentlichen Ausbildung der Bindung verschiebt sich der Schwerpunkt der Elektronenwolke der XH-Protonendonatorgruppe vom H-Atom zum X-Atom, wodurch es dem H-Atom teilweise ermöglicht wird, die Elektronen des Atoms Y der Protonenakzeptorgruppe aufzunehmen. Durch die Wechselwirkung der XH-Gruppe mit dem Akzeptor Y wird die Bindungslänge  $r(X-H)$  vergrößert. Dabei ist die Länge der H-Brücken  $r(X \cdots Y)$  geringer als die entsprechende Summe aus den van der Waalsschen Radien der Donatorgruppe  $r(X)$  und des Akzeptoratoms  $r(Y)$ . Durch diese Befunde war ein experimenteller Hinweis gegeben, dass das vereinfachte elektrostatische Modell der Natur der H-Brückenbindung nicht gerecht werden kann, da es vom Ladungszustand der ungestörten Donatorgruppe und des Akzeptoratoms ausgeht und nicht berücksichtigt, dass bei der Bildung der H-Brücke Ladungsübergänge und Abstoßungskräfte wirksam werden. Die Natur der Wasserstoffbrückenbindung ist noch nicht restlos geklärt, sie kann letztlich nur quantenmechanisch verstanden werden. Die Gesamtenergie setzt sich aus Coulomb-Energie, Austauschenergie (Abstoßung der Elektronenhüllen), Induktionsenergie, Dispersionsenergie und Charge-transfer-Energie zusammen. Dabei stellt die Coulomb-Energie den größten Anziehungsterm dar.

Die molaren Bindungsenergien der Wasserstoffbrückenbindungen liegen zwischen 20 und 40 kJ/mol. Ein wesentliches Merkmal der intermolekularen H-Brückenbindung ist die Tendenz zur Assoziation bzw. zur Komplexbildung. Es stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Bildung von H-Brückensystemen und ihrem Zerfall ein. Die Lage der Assoziationsgleichgewichte hängt empfindlich von den äußeren Zustandsbedingungen wie z. B. der Temperatur ab.

Bei konstantem Protonendonator nimmt die Stärke der H-Brückenbindung mit steigender Basizität des Akzeptors etwa in der Reihenfolge Carbonyle (Ketone, Aldehyde, Ester) < Ether und Amine zu.<sup>[17]</sup> Als Maß für die Akzeptorstärke wird von Duijneveldt<sup>[27]</sup> der Hybridisierungsgrad der lone-pair-Elektronen des Akzeptoratoms vorgeschlagen. Mit abnehmendem s-Charakter (zunehmendem p-Charakter) erhöht sich die Energie (Coulomb-, Austausch und Charge-transfer-Anteile) der H-Brückenbindung. Allerdings ist es heute noch

nicht möglich, die Donator- und Akzeptorfunktion der an der H-Brücke beteiligten Gruppen und somit die Eigenschaften aller H-Brücken durch eine geschlossene Theorie zu beschreiben.

Wenn H-Donator und H-Akzeptor verschiedenen Molekülen angehören, werden intermolekulare H-Brücken gebildet. Durch die Ausbildung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülketten wird der chemisch unvernetzte Polyurethanharnstoff physikalisch vernetzt. Das Wasserstoffatom einer Donatorgruppe muss an ein elektronegatives Atom gebunden sein, d. h. die Donatorgruppe muss einen partiellen ionischen Charakter besitzen. In einem Polyurethanharnstoff sind Protonendonatoren hauptsächlich die NH-Gruppen der Urethan- und Harnstoffeinheiten. Die Akzeptorgruppe muss leicht bewegliche Elektronen besitzen, entweder polarisierbare einsame Elektronenpaare eines elektronegativen Atoms oder  $\pi$ -Elektronen ungesättigter oder aromatischer Systeme. Als Protonakzeptoren können also der Carbonylsauerstoff der Urethan- bzw. der Harnstoffgruppen sowie des Esters und der Sauerstoff der Etherbindungen fungieren, so dass Hartsegment/Hartsegment- und Hartsegment/Weichsegment-Wechselwirkungen möglich sind. In der Abb. 3.3 sind die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Domänen in einem Polyurethan-Elastomeren dargestellt.

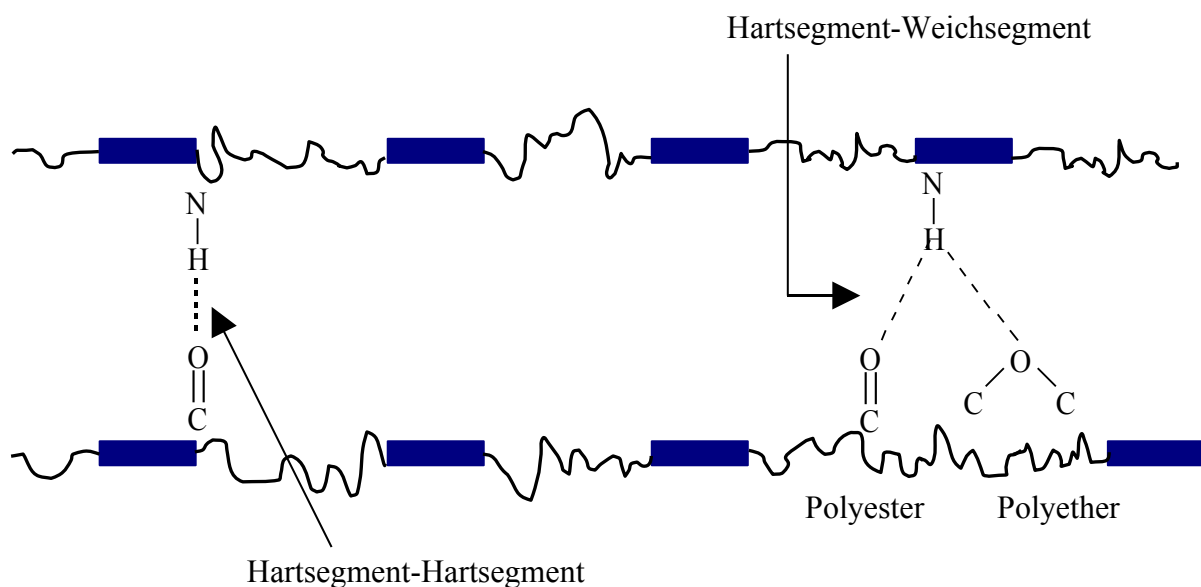


Abb. 3.3 Schematische Darstellung der Hartsegment/Hartsegment- und Hartsegment/Weichsegment-Wasserstoffbrückenbindungen.<sup>[36-38]</sup>

Die IR-Spektroskopie ist eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung von Wasserstoffbrückenbindungen. Die Bildung von Wasserstoffbrücken führt zu charakteristischen Veränderungen im Schwingungsspektrum. Die  $\nu(\text{XH})$ -Valenzschwingungsbande wird nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Gleichzeitig nimmt die Bandenbreite sehr stark zu. Die Erniedrigung der Frequenz der Schwingung kann anhand der Gl. 3.1 gedeutet werden:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Gl. 3.1}$$

Durch die Bildung der H---Y - Bindung wird die XH-Bindung gelockert und die Kraftkonstante  $k_{\text{XH}}$  erniedrigt. Die Frequenz und die Intensität der Schwingungen der Akzeptorgruppe Y werden durch die H-Brückenbindung gleichfalls beeinflusst. Die beobachtete Effekte sind aber meist gering. Am größten sind sie bei der Carbonylgruppe als Akzeptor; durch die Verlagerung der bindenden und nichtbindenden Elektronenpaare wird die Valenzschwingung nach kleineren Wellenzahlen verschoben.<sup>[26]</sup>

Die Ursachen der Bandenverbreiterung und die Intensitätszunahme sind nicht einfach zu erfassen. Zum Teil lassen sich die Verbreiterung und die Entstehung mehrerer Maxima durch die Existenz mehrerer Typen von Wasserstoffbrückenbindungen erklären, die unterschiedliche Kraftkonstanten haben. Diese Erklärung wird häufig zur Interpretation der  $\nu(\text{XH})$ -Valenzschwingungsbanden in den Spektren von Polymeren herangezogen. Im allgemeinen muss man auch andere Ursachen berücksichtigen. Sie lassen sich unter zwei Aspekten zusammenfassen. Es kann in der Natur der Wasserstoffbrückenbindung selbst liegen, und es kann eine Folge der Wechselwirkungen mit anderen Schwingungen der Wasserstoffbrücke oder des H-Donator-Akzeptor-Komplexes sein.<sup>[12]</sup>

Wirken auf ein Molekül zwischenmolekulare Kräfte ein, so erhöht sich grundsätzlich die Intensität der Valenzschwingung. Die Intensitätserhöhung der  $\nu(\text{XH})$ -Bande wird durch die Zunahme der Dipolmomentänderung hervorgerufen. Das Intensitätsverhalten ist auf die Polarisierung des Akzeptors Y durch die XH-Gruppen zurückzuführen. Die polare XH-Gruppe mit dem Bindungsmoment  $\mu_0$  induziert in den leicht polarisierbaren beweglichen Elektronen des Akzeptors ein Dipolmoment  $\mu_i$ . Da die Intensität der Assoziatbande dem Quadrat von  $(\delta\mu/\delta r)$  proportional ist, trägt das induzierte Moment beträchtlich zur Intensitätserhöhung bei. Eine andere Deutung des Intensitätsverhaltens geht auf die Annahme einer Charge-Transfer-Wechselwirkung in der H-Brücke zurück. Die Ladungsübertragung vom Elektronendonator Y

auf das Proton der XH-Gruppe führt zu den Resonanzstrukturen  $XH \cdots Y \leftrightarrow X-H \cdots Y^+$ . Die polare Struktur trägt zu einem zusätzlichen Charge-Transfer-Moment in der H-Brücke und somit zur Gesamtdipolmomentänderung bei.

Die Deformationsschwingungen werden durch die H-Brückenbindung nach höheren Frequenzen verschoben, da die Fixierung der XH-Gruppe durch den Akzeptor Y die Auslenkung der XH-Gruppe aus der Bindungsrichtung erschwert. Die Änderungen der Bandenbreite und der Intensität der XH-Deformationsschwingungen sind im Vergleich zur XH-Valenzschwingung weniger groß.

### 3.1.4 H/D-Isotopenaustausch

Bei einem Isotopenaustausch werden in einem Molekül eines oder mehrere Atome gegen ihre Isotopen ausgetauscht. Die chemischen und strukturellen Eigenschaften bleiben dabei praktisch gleich. Da sich aber die Atommassen ändern, können die Frequenzverschiebungen im IR-Spektrum anhand der bekannten Kraftkonstanten und der Schwingungsformen berechnet werden. Die größten Effekte sind beim Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium zu erwarten. Unter der Annahme, dass die Kraftkonstante bei der Isotopensubstitution unverändert bleibt und man der Berechnung in erster Näherung einen zweiatomigen harmonischen Oszillator zugrunde legt erhält man bei lokalisierten Schwingungen das Frequenzverhältnis:<sup>[25]</sup>

$$\frac{\nu_{XH}}{\nu_{XD}} \approx \sqrt{2} \quad \text{Gl. 3.2}$$

Die obere Grenze für die durch Deuteriumaustausch erreichbare Frequenzerniedrigung ist damit  $\sqrt{2}$ . Die Berechnung der Frequenzänderung für Schwingungen, an denen viele Atome des Moleküls beteiligt sind, gestaltet sich schwieriger.

Auch bei der Deuteriumsubstitution der in Wasserstoffbrücken gebundenen Protonen treten häufig kompliziertere Effekte als die sonst bei XH-Valenzschwingungen beobachtete Frequenzerniedrigung um den Faktor  $\sqrt{2}$  auf. Die Ursache dafür ist, dass durch die

Frequenzänderung die Kopplung und die Fermi-Resonanz aufgehoben werden oder nach dem Austausch mit anderen Schwingungen erfolgen.

Die spektroskopischen Untersuchungen von nichtdeuterten und deuterten Polymeren können Informationen liefern, an welchen Banden Schwingungen der Wasserstoffatome beteiligt sind und somit zu der Interpretation der Spektren beitragen. Eine andere Anwendung der Methode ist die Messung der Zugänglichkeit fester Polymere für D<sub>2</sub>O. Dadurch lässt sich die übermolekulare Ordnung der Polymere charakterisieren, da die Bereiche mit geordneter, kristalliner Struktur für das Deuterierungsmittel nicht oder schwerer zugänglich sind als die amorphen Anteile. Unter der Bedingung, dass das Lambert-Beer'sche Gesetz gilt, kann die Zugänglichkeit der Polymere durch die Beziehung bestimmt werden:

$$Z = \left[ 1 - \frac{A_{(XH)}}{A_{(XH)_0}} \right] \cdot 100\% \quad \text{Gl. 3.3}$$

wobei  $A_{(XH)}$  und  $A_{(XH)_0}$  die integralen Absorbanzen der Absorptionsbande XH im Verlauf bzw. vor der Deuterierung sind.

### 3.1.5 Dichtefunktionaltheorie

Zu Beginn der 90er Jahre galt die Dichtefunktionaltheorie (DFT) noch als verhältnismäßig unscheinbarer quantenmechanischer Ansatz. Berechnungen von Schwingungsspektren und chemischen Verschiebungen für die NMR-Spektroskopie sind mittlerweile eine Standardanwendung der DFT und werden routinemäßig eingesetzt, um experimentelle Arbeiten zu unterstützen. Der Nobelpreis für Chemie 1998 wurde unter anderem für die Erfindung der Dichtefunktionaltheorie an Prof. W. Kohn und Prof. J. A. Pople vergeben.

Die DFT ist ein Verfahren zur Bestimmung des quantenmechanischen Grundzustandes eines Vielelektronensystems, das auf der (ortsabhängigen) Dichte der Elektronen beruht. Die Quantenmechanik, welche die klassische Mechanik auf atomarer Ebene ablöst, ist der mathematische Schlüssel zur Berechnung der Eigenschaften von Atomen, Molekülen und Festkörpern. Die Wellenfunktion, durch die alle physikalisch oder chemisch messbaren Größen des untersuchten quantenmechanischen Systems bestimmt sind, genügt der Schrödingergleichung. Auf Grund der Komplexität der Schrödingergleichung müssen zur

Durchführung von Rechnungen an Systemen von physikalischem oder chemischem Interesse geeignete Näherungsmodelle verwendet werden.

Die moderne Dichtefunktionaltheorie gründet sich im Wesentlichen auf Überlegungen von P. Hohenberg, W. Kohn und L. J. Sham in den 60er Jahren.<sup>[10, 11]</sup> Die Grundlage bilden hier das Hohenberg-Kohn-Theorem, aus dem folgt, dass man anstatt die Vielelektronen-Wellenfunktion zu berechnen, auch die räumliche Verteilung der Ladung in einem System, d.h. die Ladungsdichte  $\rho(r)$  betrachten kann, die nur von drei Variablen abhängig ist. Die Frage, die dann bleibt, ist, wie hängt die Energie von der Dichte ab  $E(\rho)$ . Dieser Ausdruck ist die Funktion einer Funktion, daher nennt man ihn ein Funktional. Man erhält eine Kohn-Sham-Gleichung, die einer Eielektroneneigenwertgleichung (Eielektronen-Schrödinger-Gleichung) entspricht.

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{\text{xc}}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r), \quad \text{Gl. 3.4}$$

wobei  $\varphi_i$  für die Wellenfunktion (Kohn-Sham-Funktion),  $r$  für den Abstand von einem Elektron zu einem Proton,  $\varepsilon_i$  für Energiewerte des entsprechenden Energieniveaus (die Orbitalenergien),  $V_{\text{ext}}$  für das äußere Potential,  $V_{\text{xc}}$  für das Austauschkorrelationspotential und das Integral für das Hartree-Potential  $V_{\text{H}}$  stehen.

Die drei formulierten Potentiale werden als  $V_{\text{eff}}$  (effektives Potential) zusammengefasst.

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + V_{\text{xc}}(r) \quad \text{Gl. 3.5}$$

Hierbei ist der erste Term das externe Potential, das im Wesentlichen die Anziehung der Elektronen durch die Atomkerne beschreibt, und der zweite Term beschreibt die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen untereinander (Hartree-Term). Der dritte Term, das sogenannte Austauschkorrelationspotential beinhaltet die nicht-klassischen Anteile der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, Korrektur der Selbstinteraktion und den Teil der kinetischen Energie, der nicht durch das wechselwirkungslose System beschrieben wird. Während die anderen Größen aus der Wellenfunktion bestimmt werden können, ist eine exakte Lösung für das Austauschkorrelationspotential nicht angebar, so dass Näherungen



zwingend sind. Die Lokale (Spin-)Dichtenäherung (LDA) ist die einfachste angewandte Näherung des Austauschkorrelationspotentials. Bei dieser Näherung wird angenommen, dass  $V_{xc}(r)$  eine Funktion der Elektronendichte an diesem Ort ist. Bei der Gradienten-Näherung (GGA: Generalized Gradient Approximation Funktional)<sup>[54]</sup> werden nicht nur die Dichte, sondern auch ihre Ableitungen nach dem Ort (Gradient) berücksichtigt. Es gibt dafür mehrere unterschiedliche Verfahren, die meist nach den Autoren der Methode benannt sind, z. B. PW91 für das von Perdew und Wang im Jahre 1991 vorgestellte Verfahren. Das andere Funktional ist von Lee, Yang und Paar (LYP).<sup>[28]</sup> Bei der Hybridmethode wird nur ein Teil des Austauschkorrelationspotentials entsprechend der DFT berechnet, ein Teil wird als Austausch-Energie der Kohn-Sham-Funktion wie in der Hartree-Fock-Methode berechnet. In dieser Arbeit wurde die B3LYP Methode angewandt, die das 3-Parameter Austauschfunktional von Becke<sup>[29]</sup> B3 und die nicht lokale LYP Korrelation benutzt. Als Basisfunktionen wurden Atomorbitale aus Gaußfunktionen benutzt. Die Rechnungen wurden mit dem GAUSSIAN.03 Programmpaket ausgeführt. Quantenmechanische Grundzustandsrechnungen auf der Dichtefunktionaltheorie erlauben bei der derzeitigen Leistungsfähigkeit von Computern die Simulationen von molekularen Systemen mit bis zu 100 Atomen. Die chemischen und physikalischen Größen werden hinreichend genau berechnet. Dazu gehören z. B. Bindungsenergien, Bindungslängen, Kraftkonstanten. Auch die Struktur und die Schwingungsbewegungen der Systeme können mit DFT-Rechnungen bestimmt werden. Damit hat sich die Dichtefunktionaltheorie zu einem akzeptierten und unverzichtbaren Bestandteil der Forschung entwickelt und begleitet experimentelle Untersuchungen in nahezu allen chemischen Disziplinen.

## 3.2 Schwingungsspektroskopie

### 3.2.1 MIR-Spektroskopie

Molekülschwingungen werden durch Absorption von Strahlung im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums angeregt. Die Lage einer Absorptionsbande im IR-Spektrum kann in Einheiten der Wellenlänge  $\lambda$  des absorbierten Lichtes ausgedrückt werden. Das gesamte Gebiet der Schwingungsspektroskopie umfasst im elektromagnetischen Spektrum den Wellenlängenbereich zwischen 800 und  $10^6$  nm. Heute hat sich jedoch die Angabe in Einheiten der reziproken Wellenlänge, der so genannten Wellenzahl durchgesetzt. Man unterscheidet in der Schwingungsspektroskopie drei Teilbereiche:

- |                            |                     |  |
|----------------------------|---------------------|--|
| • Nahes Infrarot (NIR)     | 800 nm - 2500 nm    | $12500 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$ |
| • Mittleres Infrarot (MIR) | 2500 nm – 25000 nm  | $4000 \text{ cm}^{-1} - 400 \text{ cm}^{-1}$   |
| • Fernes Infrarot (FIR)    | 25000 nm – 50000 nm | $400 \text{ cm}^{-1} - 20 \text{ cm}^{-1}$     |

Im NIR beobachtet man hauptsächlich Ober- und Kombinationsschwingungen, im MIR vorwiegend Grundschrwingungen, im FIR ebenfalls noch Gerüstschwingungen, hier beginnt jedoch bereits das Rotationsgebiet. Infrarotaktiv sind nur Rotationen und Schwingungen von solchen Molekülen, die entweder ein permanentes Dipolmoment aufweisen oder bei denen sich während des Rotations- bzw. Schwingungsvorganges das Dipolmoment ändert (Gl. 3.6). Die Intensität  $I$  der Absorptionsbande ist proportional dem Quadrat der Dipolmomentänderung  $\mu$  mit der Auslenkung  $r$  der Atome bei der Schwingung (Gl. 3.7).<sup>[34]</sup>

$$\frac{d\mu}{dr} \neq 0 \quad \text{Gl. 3.6}$$

$$I_{IR} \approx \left( \frac{d\mu}{dr} \right)^2 \quad \text{Gl. 3.7}$$

Die periodische Änderung eines Dipolmoments durch Rotation oder Schwingung kann nur mit ganz bestimmten Frequenzen erfolgen. Eine Energieabsorption tritt dann ein, wenn die Lichtfrequenz mit einer der möglichen Dipolfrequenzen übereinstimmt. Als physikalisches

Modell wird ein anharmonischer Oszillator verwendet, der die tatsächlichen Verhältnisse in einem schwingenden System besser beschreibt. Für die erlaubten Energieniveaus wird dann das Morse-Potential eingesetzt:

$$E = h \cdot \nu \left( n + \frac{1}{2} \right) - \chi_e \cdot h \cdot \nu \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad \text{Gl. 3.8}$$

$\chi_e$ : Anharmonizitätskonstante

Da die Auswahlregeln nicht nur Übergänge zwischen benachbarten Energieniveaus  $\Delta n = \pm 1$ , sondern auch zwischen entfernteren Energieniveaus  $\Delta n = \pm 2, \pm 3, \pm 4, \dots$  zulassen, treten neben den Absorptionen der Grundschrwingungen die dazugehörigen Oberschrwingungen auf, deren Frequenz aufgrund der Anharmonizität und der Kopplung mit anderen Schwringungen zwar nicht exakt und im allgemeinen etwas niedriger beim vielfachen Wert der Grundschrwingung liegt. Die Wahrscheinlichkeit einer Oberschrwingung und die damit verbundene Intensität der Absorptionsbande nehmen mit zunehmender Größe des Quantensprunges ab.

Durch Absorption von Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung kommt es zu Valenz- und Deformationsschrwingungen der Moleküle. Bei einer Valenzschrwingung wird die Bindungslänge und bei einer Deformationsschrwingung der Bindungswinkel zwischen den Atomen eines Moleküls verändert. In der Abb. 3.4 sind die typischen Schwrigungsformen dargestellt.

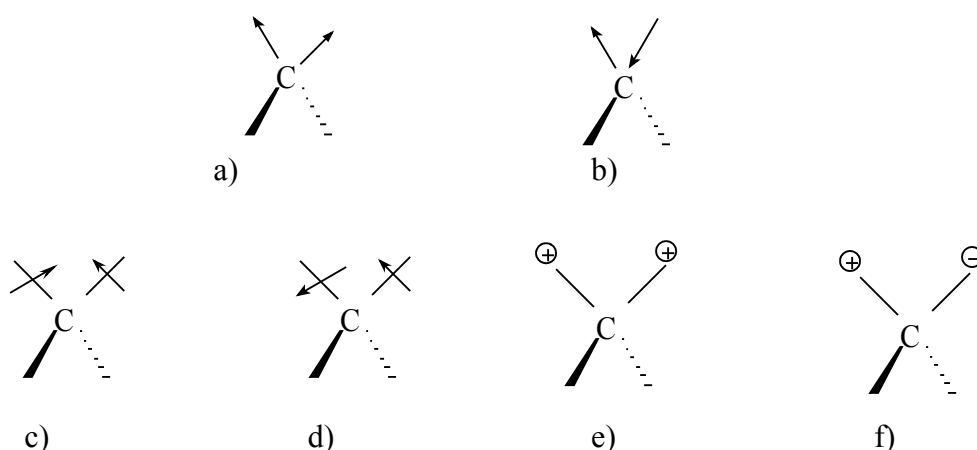


Abb. 3.4 a) symmetrische Valenzschrwingungen, b) antisymmetrische Valenzschrwingungen, c) Scheren- (scissoring), d) Pendel- (rocking), e) Kipp- (wagging), f) Torsions- (twisting)-Deformationsschrwingungen<sup>[46]</sup>

Mehratomige Moleküle können eine Vielzahl von Schwingungen ausführen. Die Anzahl der einzelnen Schwingungen ist gegeben durch die Anzahl der Atome, die dieses Molekül aufbauen:

$$\text{Anzahl der Schwingungsfreiheitsgrade} = 3N - 6,$$

wobei  $N$  die Anzahl der Atome im Molekül ist. Ein lineares Molekül besitzt einen Schwingungsfreiheitsgrad mehr, also insgesamt  $3N - 5$  Freiheitsgrade.<sup>[19]</sup>

Außer Grund- und Oberschwingungen können auch Kombinationsschwingungen auftreten, wobei mehrere Schwingungsmoden gleichzeitig angeregt werden. Aufgrund der Anharmonizität entsprechen allerdings die beobachtete Frequenzen nicht den exakten Summen bzw. Vielfachen der Grundschwingungen.

Das Spektrum eines mehratomigen Moleküls zeigt also eine Anzahl von Absorptionen, deren jeweilige energetische Lage von den Massen der schwingenden Atome und von der Stärke der betreffenden Bindung abhängt. Es können nur solche Molekülteile stark miteinander in Wechselwirkung treten, deren Masse und Kraftkonstante ähnliche Größe haben. Die verschiedenen Atomgruppen eines Moleküls absorbieren dann bei unterschiedlichen Frequenzen, die für die Gruppen charakteristisch sind. Man spricht von Gruppenfrequenzen.

### 3.2.2 Fourier-Transform-IR-Spektrometer

Eine von der physikalischen Generierung des Spektrums her völlig andere Methode ist die Fourier-Transform-IR-Spektroskopie. Die Grundlage ist die Erfassung des gesamten Spektrums über ein Interferenzverfahren.<sup>[31]</sup>

Die Fourier-Transform-Technik ist eine instrumentelle Weiterentwicklung der IR-Spektroskopie, die sich die Möglichkeiten moderner Computertechnik zur Speicherung und Verarbeitung großer Datenmengen zunutze macht. Ihre Grundidee ist die simultane Erfassung aller Frequenzen des IR-Spektrums im Detektor, die den zeitaufwändigen Wellenlängen-Scan überflüssig macht. Dies gelingt, indem man die zu allen Zeitpunkten gleich intensive, polyfrequente IR-Strahlung der Lichtquelle mittels eines Interferometers in ein Interferogramm umwandelt, das keine Funktion der Frequenz, sondern der Zeit ist (d. h. aus

der Frequenzdomäne in die Zeitdomäne). Das Interferogramm wird durch eine mathematische Operation, die sog. Fourier-Transformation, in ein Spektrum rückübersetzt.

Diese Technik erfordert einen völlig anderen Geräteaufbau. Das Herzstück ist ein Michelson-Interferometer; in ihm trifft die ankommende IR-Strahlung eine halbdurchlässige Platte, die als Strahlteiler fungiert. Eine Hälfte der Strahlung wird auf einen fest angebrachten Spiegel abgelenkt, die andere Hälfte trifft auf einen beweglichen Spiegel, dessen Abstand zur Interferometerplatte variiert werden kann.

Beide Spiegel reflektieren die Strahlung zum Strahlteiler, wo Interferenz (konstruktiv oder destruktiv je nach Spiegelposition) eintritt. Da die IR-Strahlung polychromatisch ist, bildet das erhaltene Interferogramm eine Überlagerung bzw. Aufsummierung der Interferogramme aller Frequenzen. Die modulierte Strahlung wird dann durch die Probe geführt, wobei sie, entsprechend den angeregten Schwingungen, selektiv absorbiert wird. Der Detektor (MCT) registriert die ankommende IR-Strahlung als Interferogramm, wandelt die optischen Signale in elektrische um und leitet sie an den Datenspeicher weiter. Ein Computer zerlegt durch die Fourier-Transformation die in den Interferogrammen aufsummierte Frequenzinformation wieder in Einzelfrequenzen und erzeugt so das gewohnte, interpretierbare Banden-Spektrum. Gegenüber der konventionellen Technik bietet die FTIR-Spektroskopie drei Vorteile:

1. eine erhebliche Zeitersparnis: da das Licht aller Wellenlängen zeitgleich im Detektor registriert wird, reduziert sich die Messzeit auf wenige Sekunden (sog. Multiplex- oder Fellgett-Vorteil). Vor allem wegen der Schnelligkeit können auch rasch ablaufende Vorgänge verfolgt werden.
2. ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis: im Gegensatz zur scanning-Technik, wo immer nur eine Wellenlänge registriert wird, steht ständig die gesamte Leistung der Lichtquelle zur Verfügung (sog. Jacquinot-Vorteil).
3. hohe Wellenzahl-Präzision: man kann dem Signal als interne Eichung das monochromatische Licht einer Laserquelle beimischen, deren Frequenz man sehr genau kennt (sog. Connes-Vorteil).

Die FT-Technik macht auch die störanfällige Teilung der Strahlung in Mess- und Vergleichsstrahl nicht mehr erforderlich; FTIR-Spektrometer sind Einstrahlgeräte.

### 3.2.3 Polarisationsmessungen

Die Anregungswahrscheinlichkeit einer Schwingung hängt von dem Winkel zwischen der Richtung des zugehörigen Dipolmoments und der Schwingungsrichtung der polarisierten Strahlung ab. Linear polarisierte Strahlung wird von einer chemischen Struktureinheit absorbiert, wenn der elektrische Vektor  $E$  der einfallenden Strahlung eine Komponente in der Richtung des Übergangsmomentes  $M$  dieser schwingenden Einheit hat. Das

Übergangsmoment wird durch den Vektor  $\vec{M} = \frac{\partial \mu}{\partial q}$ , die Änderung des Dipolmomentes  $\mu$  mit der Normalkoordinate  $q$ , charakterisiert. Die Absorptionsintensität ist daher abhängig vom Einfallswinkel und der Polarisationsrichtung der einfallenden Strahlung.

Die Absorption einer Molekülgruppe in der Polymerkette ist proportional dem Quadrat des Skalarproduktes aus dem entsprechenden Übergangsmoment  $M$  der schwingenden Gruppe und dem elektrischen Vektor  $E$  der einfallenden Strahlung.

$$A \propto \left( \frac{\partial \mu}{\partial q} \cdot \vec{E} \right)^2 \quad \text{Gl. 3.9}$$

Die Absorption ist am größten, wenn der elektrische Vektor der einfallenden Strahlung parallel zum Übergangsmoment der Schwingung liegt, und wird Null, wenn dieser senkrecht zum Übergangsmoment steht. Da die Absorptionen aller gleichartigen Struktureinheiten einer Probe gemessen werden, wird die integrale Absorption berechnet.

Bei isotroper Verteilung der Übergangsmomentrichtungen ist die Absorption von der Polarisation der einfallenden Strahlung unabhängig. Bei anisotroper Verteilung der Übergangsmomente werden im allgemeinen bei parallel oder senkrecht zu einer Referenzrichtung polarisierten Strahlung verschiedene Absorbanzen  $A_{\parallel}$  und  $A_{\perp}$  erhalten.

Quantitativ lässt sich die Anisotropie bestimmter struktureller Funktionalitäten eines Polymeres durch das dichroitische Verhältnis  $R$  der entsprechenden Absorptionsbanden beschreiben:

$$R = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad \text{G. 3.10}$$

Zur Bestimmung dieser Größe nimmt man die Spektren mit paralleler bzw. senkrechter Polarisation relativ zu einer Vorzugsrichtung auf. Stoffe, deren Bandenintensitäten sich mit der Polarisationsrichtung der Strahlung verändern, nennt man dichroitisch. Der Dichroismus in Polymeren wurde im Jahre 1916 von G. Seebekom und J. Bio entdeckt.<sup>[42]</sup>

Bei orientierten Kristallen liegen bestimmte Dipolmomentänderungen während der Molekülschwingung in einer festgelegten Richtung. Solche Schwingungen kann man nur anregen, wenn die IR-Strahlung auch in dieser Richtung polarisiert ist. Die gemessene Bandenabsorption ist daher von der gegenseitigen Orientierung der Moleküle und der Polarisationsrichtung des anregenden Lichtes abhängig (IR-Dichroismus). Untersuchungen über den IR-Dichroismus haben bei orientierten Kristallen und gestreckten Polymeren ein breites Anwendungsgebiet gefunden. Zur vollständigen Beschreibung einer Absorptionsbande gehört neben ihrer Lage und Intensität auch die Angabe der Richtung der Dipolmomentänderung bezüglich einer Molekülachse (Übergangsmoment). Solche Aussagen sind aus Polarisationsuntersuchungen möglich. Polymere zeigen nach einem Reckvorgang ebenfalls dichroitisches Verhalten. Damit lassen sich Schlüsse über die Lage der Polymerketten und ihre Ordnung ziehen.

Spektroskopische Untersuchungen mit polarisierter IR-Strahlung liefern bei orientierten Stoffen wertvolle Informationen über die Richtungen bestimmter Bindungen und über die Anordnung funktioneller Gruppen.

Zur quantitativen Bestimmung der Anisotropie wird das einfache Modell der uniaxialen Orientierung zugrundegelegt. Man geht davon aus, dass die Polymerketten alle parallel zur Verstreckrichtung ausgerichtet sind. Dabei hat das Übergangsmoment der betrachteten Schwingung einen Winkel  $\gamma$  zur Zugrichtung bzw. Kettenachse. Das dichroitische Verhältnis bei perfekter Orientierung ist dann durch folgende Gleichung gegeben:

$$R_0 = 2 \cdot \cot^2 \gamma \quad \text{Gl. 3.11}$$

Tatsächlich tritt eine perfekte Orientierung der Polymerketten nie auf. Unter der Voraussetzung freier Rotation liegen im Realfall die Kettenachsen auf einem Kegelmantel mit dem Öffnungswinkel  $\theta$  um die Streckrichtung (Abb.3.5).

Dieser Zustand kann durch die Orientierungsfunktion  $f$  beschrieben werden:

$$f = \frac{(R - 1)}{(R_0 - 1)} \cdot \frac{(R_0 + 2)}{(R + 2)} = \frac{3 \cdot (\cos^2 \theta) - 1}{2} \quad \text{Gl.3.12}$$

Liegt das Übergangsmoment einer Schwingung parallel ( $\gamma = 0^\circ$ ) oder senkrecht ( $\gamma = 90^\circ$ ) zur Kettenachse, ergeben sich folgende Spezialfälle für  $f$ :

$$f_{\parallel} = \frac{(R-1)}{(R+2)} \quad \text{Gl. 3.13}$$

$$f_{\perp} = -2 \cdot \frac{(R-1)}{(R+2)} \quad \text{Gl. 3.14}$$

Für  $f$  treten zwei Extremwerte auf. So wird  $f = 1$ , wenn sich alle Ketten perfekt parallel ausrichten und  $f = -0.5$  bei einer perfekt senkrechten Ausrichtung. Bei einer statistischen Verteilung der Polymerketten wird  $f = 0$  (entsprechend dem sogenannten magischen Winkel  $\theta = 54,6^\circ$ ).

$Z$	Streckrichtung
$\theta$	Winkel zwischen Polymerkettenachse und Streckrichtung
$M$	Übergangsmoment der schwingenden Gruppe
$\gamma$	Winkel zwischen Polymerkettenachse und Übergangsmoment
$E_{\parallel}$	Elektrischer Vektor der parallel zur Streckrichtung polarisierten Strahlung
$E_{\perp}$	Elektrischer Vektor der senkrecht zur Streckrichtung polarisierten Strahlung

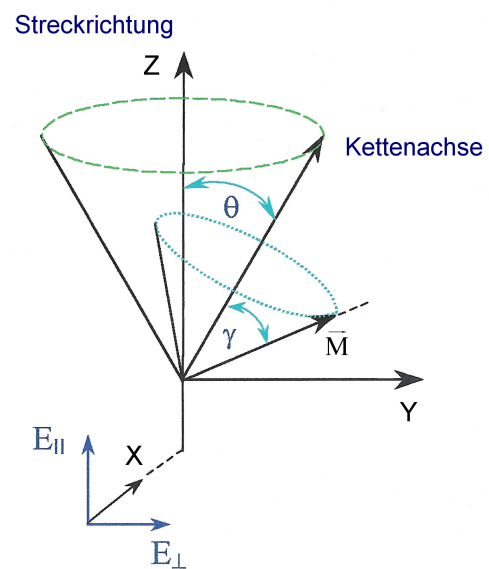


Abb. 3.5 Verteilung des Übergangsmomentes einer bestimmten Schwingung hinsichtlich der Streckrichtung in einem uniaxial orientierten Polymer. <sup>[43, 44]</sup>



Bei uniaxial orientierten Polymerproben eliminiert die sogenannte Strukturabsorbanz  $A_0$  den Einfluss der Orientierung auf die Intensität von Absorptionsbanden.

$$A_0 = \frac{1}{3} \cdot (A_x + A_y + A_z) \quad \text{Gl. 3.15}$$

Hierbei sind  $A_x$ ,  $A_y$  und  $A_z$  die Absorbanzkomponenten der drei Raumrichtungen  $x$ ,  $y$  und  $z$  der Probe (Abb. 3.5). Für uniaxiale Orientierung ( $A_x = A_y \neq A_z$ ) gilt dann:

$$A_0 = \frac{1}{3} \cdot (A_{||} + 2A_{\perp}) \quad \text{Gl. 3.16}$$

Die Strukturabsorbanz beschreibt eine von der Orientierung der Probe unabhängige Absorptionsintensität. Sie kann für die spektroskopische Charakterisierung der Dehnungskristallisation herangezogen werden. Dieser dehnungsinduzierte Vorgang ist auf die Bildung von Kristalliten in einem anfänglich amorphen Bereich der Probe als Folge der Ausrichtung der Polymerketten während der Dehnung zurückzuführen. <sup>[43,45]</sup>

### 3.3 Mechanische Eigenschaften

Die Einteilung der Kunststoffe in bestimmte Werkstoffgruppen ergibt sich aus der Struktur und dem Bindungsmechanismus der Makromoleküle, aus denen die Kunststoffe aufgebaut sind. Polymere Festkörper lassen sich in drei Klassen einteilen:

- Thermoplaste:

Dazu gehören amorphe unvernetzte und teilkristalline unvernetzte Polymere mit linearen oder verzweigten Kettenmolekülen die oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  bzw. bei Überschreiten der Fließtemperatur  $T_f$  in den Schmelzzustand übergehen.

- Elastomere:

Hierbei handelt es sich um amorphe oder teilkristalline, leicht vernetzte Polymere (Kautschuke). Verhältnismäßig weitmaschige Vernetzungen zwischen linearen Polymeren bewirken ein kautschukartiges Verhalten im Temperaturgebiet oberhalb  $T_g$ .

- Duomere (Duroplaste):

Polymere mit stark vernetzten Kettenmolekülen, die durch Gießen der Monomere (oder Oligomere) in eine Form gebracht werden und anschließend durch thermische oder photochemische Vernetzung in dieser Form zu unschmelzbaren Produkten ausgehärtet werden.<sup>[4, 5, 22]</sup>

Ein polymerer Festkörper ändert seine Gestalt, wenn eine Kraft auf ihn einwirkt. Der Festkörper wird durch eine Zugkraft gedehnt. Das Maß der Deformierbarkeit hängt von folgenden Faktoren ab:

- der Struktur des Festkörpers
- der Deformationsgeschwindigkeit und
- der Temperatur.

Die meisten mechanischen Kennwerte werden Zugversuchen entnommen, bei denen ein genormter Prüfling mit einer genormten Geschwindigkeit von einer Länge  $L_0$  auf eine Länge  $L$  gezogen wird. Während des Belastungsvorganges werden die Längsverformungen  $\Delta L = L - L_0$  gemessen und als Funktion der Zugkraft  $F$  aufgezeichnet. Auf diese Weise erhält man eine Kraft-Verformungs-Kurve, die in ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm umgerechnet wird, um die Ergebnisse an Prüfkörpern mit unterschiedlichen Querschnitten miteinander vergleichen zu können.<sup>[1]</sup>

Zugspannung	$\sigma_z = \frac{F}{A_0} \left[ \frac{N}{mm^2} \right]$	Gl. 3.17
-------------	--	----------

mit	$A_0 = b_0 \cdot d_0 \quad [mm^2]$	Gl. 3.18
	$b_0$ : Ausgangsbreite	
	$d_0$ : Ausgangsdicke	

Dehnung	$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100\% \quad [\%]$	Gl. 3.19
---------	---	----------

mit	$\Delta L = L - L_0$	Gl. 3.20
-----	----------------------	----------

Aus der Anfangssteigung der Zugspannung  $\sigma$  als Funktion der Dehnung  $\varepsilon$  berechnet sich der Zugmodul bzw. Elastizitätsmodul  $E$ . Nach dem Hookeschen Gesetz ist die Zugspannung der Dehnung direkt proportional:

$\sigma = E \cdot \varepsilon$	Gl. 3.21
--------------------------------	----------

Der Dehnung- oder Elastizitätsmodul  $E$  (E-Modul) erfasst das unterschiedliche Verhalten der Materialien. Je größer  $E$  ist, desto weniger elastisch ist das Material. In der Abb.3.6 sind die Grundformen von Spannungs-Dehnungs-Diagrammen für ein sprödes (**A**), zähelastisches (**B**) und weichelastisches (**C**) Material gezeigt. Im Bereich zwischen dem Ursprung und dem Punkt E gilt das Hookesche Gesetz. Die Polymere nehmen bei einer langsam vorgenommenen Entlastung wieder ihre ursprüngliche Form an. Oberhalb der Elastizitätsgrenze  $E$  führen innere Umlagerungen nach der Entspannung zu einer bleibenden Formveränderung. Die Zugspannung durchläuft mit zunehmender Dehnung ein Maximum, das die obere Streckspannung  $\sigma_Y$  bei der Streckgrenze  $\varepsilon_Y$  angibt (Abb. 3.6, Kurve **B**, Punkt Y). Spröde Polymere reißen an dieser Stelle (Abb. 3.6, Kurve **A**). Bei den „zäh“ Polymeren brechen an dieser Stelle die van der Waals-Bindungen auf. Die Kettensegmente gleiten aneinander ab. Das Polymer beginnt zu fließen. Dabei sinkt die Spannung ab (Abb. 3.6, Kurve **B**) oder bleibt konstant (Abb. 3.6, Kurve **C**). Wird  $\sigma$  kleiner, so spricht man von einer Spannungsweichmachung, die infolge der Einschnürung der Probe zustande kommt (Abb.

3.6, Kurve **B**, Punkt **M**). Die Zugdehnung  $\varepsilon_Z$  ist die höchste Dehnung, die das Material gerade noch aushält, bevor es mit der Zugfestigkeit bzw. Reiß- oder Bruchfestigkeit bricht  $\sigma_Z$ .<sup>[5]</sup>

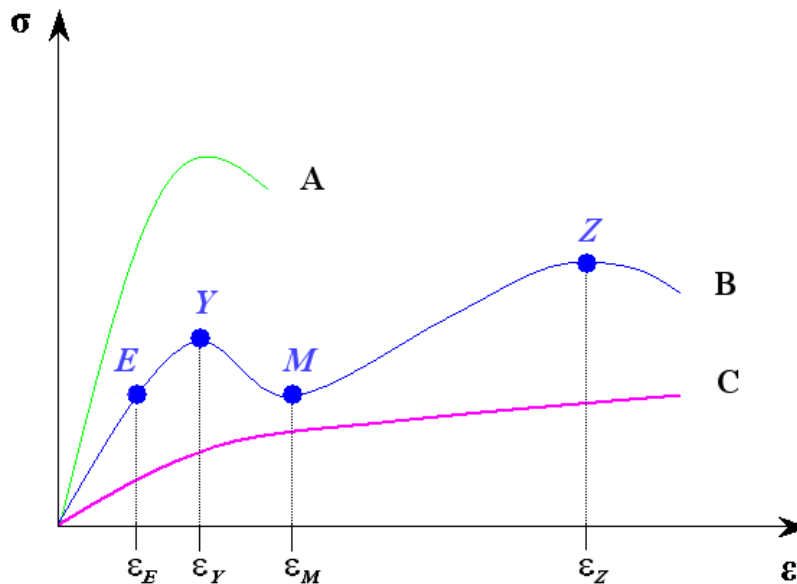


Abb.3.6 Typische Spannungs-Dehnungs-Kurven von Polymeren

Elastomere sind weitmaschige Polymernetzwerke, die sich bereits bei geringer Kraftwirkung dehnen und biegen lassen und bei nachlassen der Krafteinwirkung wieder ihre ursprüngliche Form einnehmen. Die Gestalt der Kurve **C** in der Abb. 3.6 ist charakteristisch für elastische Polymere, welche bis zum Bruch in sehr hohem Masse dehnbar sind. Ihre Formstabilität verdanken sie der Vernetzung ihrer Grundmoleküle. Die Makromoleküle der Elastomere bilden dichte „Knäuel“. Beim Dehnen eines elastomeren Gegenstandes werden die „Knäuel“ auseinandergezogen, können aber nicht aneinander abgleiten. Lässt man den Gegenstand wieder los „verknäueln“ sich die Moleküle erneut. Im geknäuelten Zustand ist die Ordnung geringer und damit die Entropie höher. Daher wird diese Form bei Entlastung wieder eingenommen. Man spricht hier von Entropieelastizität. Bei Elastomeren ist das entropieelastische Verhalten mit sehr großer reversibler Verformbarkeit sehr ausgeprägt und wird auch als Gummielastizität bezeichnet. Da sich während der elastischen Deformation Verschlaufungen lösen und neue bilden können, tritt auch während der Verformung bereits eine Entspannung ein. Dabei ist der Zusammenhang zwischen Spannung und Deformation nichtlinear. Die Elastizität kann auch durch eine Energieänderung bedingt sein. Strukturelle Ursache des energieelastischen Verhaltens ist die Veränderung der mittleren Atomabstände und Bindungswinkel bei Einwirkung mechanischer Beanspruchungen. Energieelastisches

Verhalten bleibt auf den Bereich kleiner Verformungen beschränkt. Es wird bei harten Polymeren, d. h. glasig erstarrten Polymeren und teilkristallinen Polymeren gefunden.

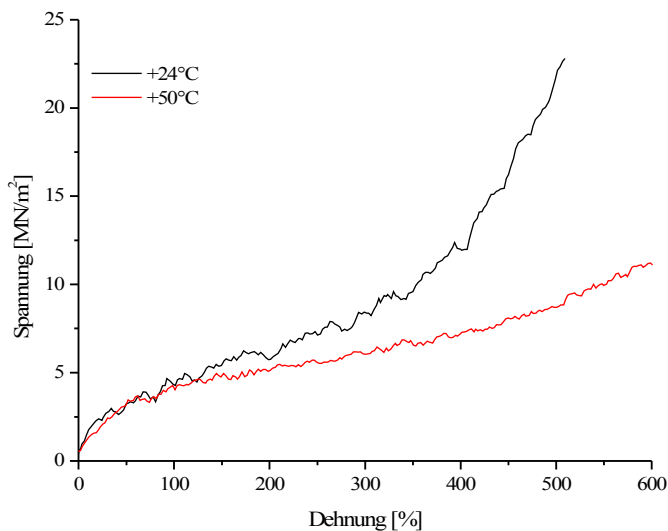
Der Elastizitätsmodul  $E$  (E-Modul) von Elastomeren, dessen Ableitung vollständig auf der statistischen Definition der Entropie beruht, ist durch die Vernetzungsdichte  $N$  bestimmt und darüber hinaus von der Temperatur  $T$  und von der Boltzmannkonstanten  $k$  abhängig:<sup>[6,8,17]</sup>

$$E = 3NkT$$

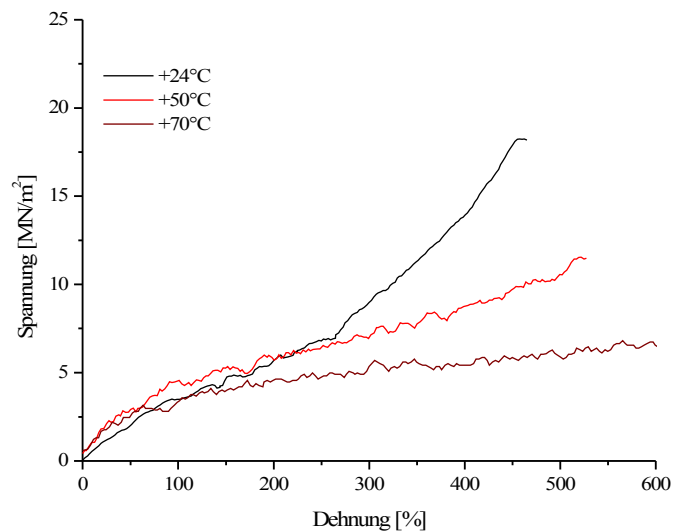
Gl. 3.22

Das Ethylendiamin-verlängerte Polyurethan auf Basis von MDI und einem Polyether-Weichsegment zeigt unter Zugbelastung eine Zunahme des Elastizitätsmoduls mit steigender Temperatur (Abb. 3.7b). Für die meisten Elastomere ist aber die Temperaturabhängigkeit viel komplizierter. In der Abb. 3.7a sind die Spannungs-Dehnungs-Diagramme des Polyesterurethanharnstoffes bei Temperaturen  $+24^{\circ}\text{C}$  und  $+50^{\circ}\text{C}$  dargestellt. Die hier beobachtete Abnahme des Elastizitätsmoduls  $E$  mit Temperaturerhöhung ist auf eine teilweise Zerstörung der übermolekularen Struktur durch die Wärmebewegung zurückzuführen.<sup>[18]</sup>

Die steile Zunahme der Spannung bei großen Dehnungen im Falle der Elastomere ist oft die Folge einer mechanisch induzierten Kristallisation mit Übergang zum energieelastischen Verhalten. Die kristallinen Zonen verhalten sich dabei wie Vernetzungspunkte.



a)



b)

Abb. 3.7 Spannungs-Dehnungs-Diagramme bei verschiedenen Temperaturen a) des Polyesterurethanharnstoffes und b) des Polyetherurethanharnstoffes

In einem Polymernetzwerk sind Makromoleküle dreidimensional miteinander verknüpft. Die Bindung in den Verknüpfungspunkten, den sogenannten Netzknoten, kann chemisch über Hauptvalenzbindungen oder physikalisch über Nebenvalenzbindungen realisiert sein.

Um das Verhalten von Polymernetzwerken theoretisch behandeln zu können, ist es notwendig, den Betrachtungen Modellvorstellungen zugrunde zu legen. Das bekannteste Modell ist das des Phantomnetzwerkes. Es besitzt die fiktiven Eigenschaften, dass sich die Ketten bewegen und gegenseitig durchdringen können, ohne das Netzwerk zu zerstören. Sie besitzen kein Volumen und treten nicht miteinander in Wechselwirkung. Innerhalb des Bildes vom Phantomnetzwerk unterscheidet man zwei Grenzfälle: das affine (nach Hermans-Flory-Wall <sup>[51, 52]</sup>) und das frei fluktuierende Phantomnetzwerk (nach James-Guth <sup>[49, 50]</sup>). Beim Ersten nimmt man an, dass die Knotenpunkte fest in der Umgebung verankert sind. Sie können nicht unabhängig voneinander verschoben werden. Das bedeutet, ihre Position ändert sich in dem gleichen Verhältnis wie die makroskopische Deformation. Im zweiten Fall dagegen bewegen sich die Vernetzungspunkte frei um eine mittlere Lage, vergleichbar mit der Brownschen Bewegung. Die Verteilung dieser Fluktuation ist eine Gaußfunktion und unabhängig von der äußeren Deformation.<sup>[6]</sup> Reale Netzwerke sind weder Phantomnetzwerke, noch sind sie affin. Sie liegen irgendwo dazwischen.

### 3.4 Dehnungsinduzierte Orientierung von segmentierten Polyurethanen

Unter der Einwirkung von Zugkräften orientieren sich die Weichsegmente in die Streckrichtung und üben dabei zu Beginn der Dehnung ein kontinuumsmechanisches Drehmoment auf alle Domänen aus. Die Hartsegmentdomänen werden zunächst als Ganzes in die Streckrichtung gedreht. Da bei den fibrillären Hartsegmenten der größte Domänendurchmesser mit der Richtung der Polymerkette zusammenfällt, zeigen sie mit zunehmender Dehnung eine positive Orientierung in Streckrichtung. Dagegen liegt bei lamellenförmigen Domänen, die für diaminverlängerte Polyurethane charakteristisch sind, die Segmentachse senkrecht zur Richtung der Polymerkette. Das hat eine anfängliche Negativ-Orientierung zur Folge. Mit steigender Dehnung werden die ursprünglichen Lamellen aber unter der wachsenden molekularmechanischen Wirkung der gestreckten Weichsegmente deformiert und teilweise zerstört. Es findet eine Umorientierung der neugebildeten Domänen in die Streckrichtung statt. Entsprechend durchläuft die Orientierungsfunktion ein Minimum und steigt dann mit zunehmender Dehnung an. In der Abb. 3.8 ist ein Modell für das Orientierungsverhalten der segmentierten Polyurethane dargestellt.<sup>[56]</sup>

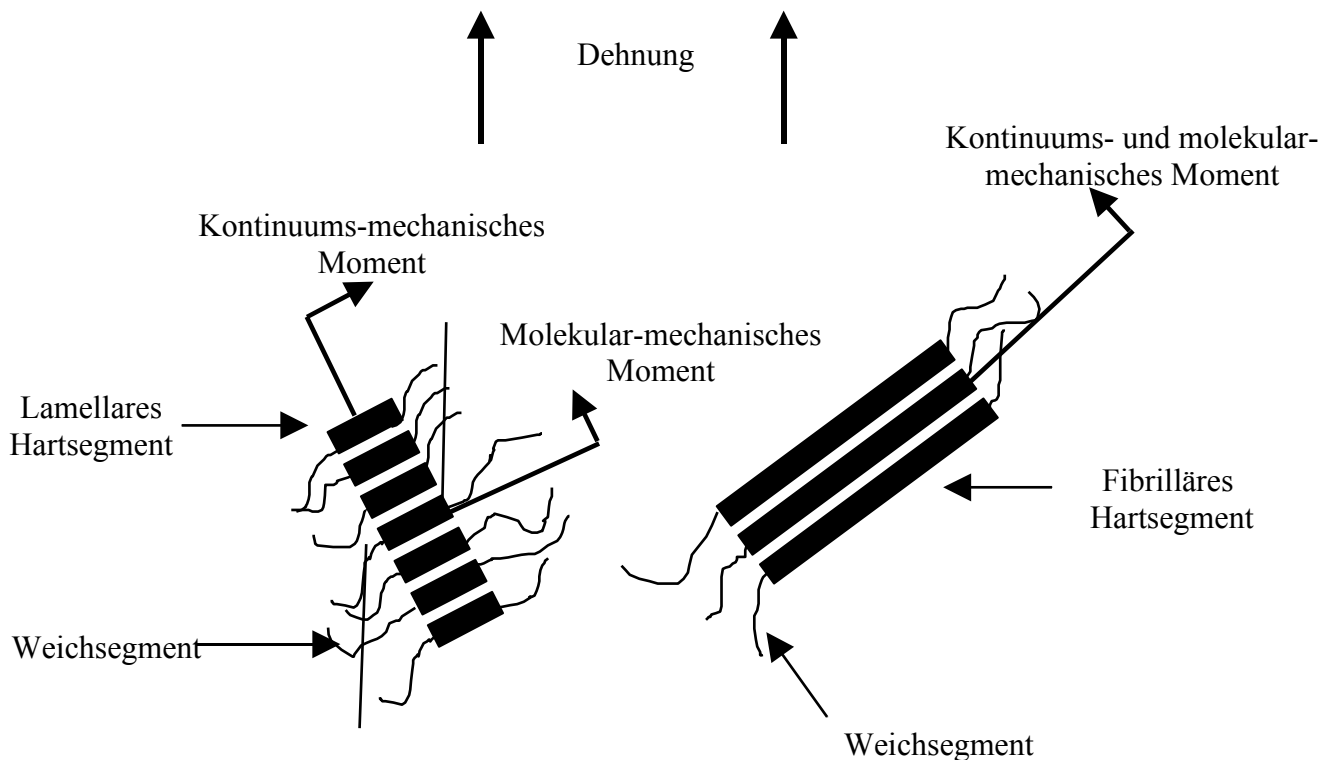


Abb. 3.8 Kontinuumsmechanisches und molekularmechanisches Drehmoment der Weichsegmentmatrix und der lamellaren sowie fibrillären Hartsegmente von Polyurethanen als Folge einer Dehnung<sup>[56]</sup>

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Untersuchte Proben

Bei den untersuchten Polyurethanfasern handelt es sich um zwei Produktgruppen thermoplastischer Blockcopolymere mit den Probenbezeichnungen Dorlastan V800 und Dorlastan V500.

In der folgenden Tabelle sind die Hauptkomponenten der untersuchten Proben zusammengefasst.

Tab. 4.1 Chemische Zusammensetzung der untersuchten Polyurethanelastomere

	<b>Dorlastan V500</b> <b>PESUU</b>	<b>Dorlastan V800</b> <b>PEUU</b>
Isocyanatkomponente	MDI: 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat	MDI: 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat
Polyolkomponente	Polyesterpolyol auf Basis von 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol) und 1,6-Hexandiol / 1,6-Hexandisäure (Adipinsäure)	Polyetherpolyol auf Basis von Polytetrahydrofuran
Kettenverlängerer	Ethylendiamin	Ethylendiamin

Die untersuchten Polyurethansysteme bestehen aus Hart- und Weichsegmenten. Im Falle des Dorlastans V500 bildet ein Mischpolyester auf Basis Neopentylglykol und Hexandiol/Hexandisäure und im Falle des Dorlastans V800 ein Polytetramethylenether Weichsegment. Die mit Ethylendiamin verlängerten Elastomere bilden Hartsegmente, die neben über Harnstoff-Gruppen verknüpften aromatischen und Ethylendiamineinheiten auch über Urethan-Gruppen verknüpfte aromatische Blöcke enthalten.

Der Schmelzpunkt des reinen Polyesters liegt bei ca. +27°C, der des reinen Polyethers bei ca. +50°C. Die in das Elastomer eingebauten Weichsegmente bilden eine kohärente Matrix, die aufgrund der Schmelzpunktserniedrigung der beiden Polyester- und Polyethersegmente bei Raumtemperatur nur mit geringer Kristallinität im gummielastischen Zustand vorliegt.

Das Schmelzen von Kristallbereichen erfolgt im Falle der PESUU Probe bei etwa +10°C und für die PEUU Probe bei ca. -7°C.



Die Glasübergangstemperaturen  $T_g$  liegen unterhalb der Raumtemperatur: PESUU:  $-35^\circ\text{C}$  / PEUU:  $-60^\circ\text{C}$

## 4.2 Probenpräparation

Für die MIR-spektroskopischen Untersuchungen wurden aus den verfügbaren Elastomerfasern Folien gegossen.

Folien aus polymerem Material lassen sich bei löslichen Polymeren durch Gießen aus Lösung herstellen. Falls die Substanz in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel löslich ist, kann ein Film erzeugt werden, indem man eine möglichst konzentrierte Lösung auf eine Glasplatte gießt.

Filmproben wurden aus 1,5% w/V [Gewicht/Volumen = 0,15 g/10ml] Probe/Dimethylacetamid-Lösung auf oberflächlich aufgerauten Glasplatten gegossen. Nach Trocknung über Nacht ohne Vakuum wurden die Folien unter Vakuum bei  $50^\circ\text{C}$  ca. 4-6 h getrocknet. Zum Ablösen von der Glasplatte wurde der Film in heißem Wasser mit einem Skalpell am Rand gelockert und dann vorsichtig abgezogen. Danach wurden die Filmproben 1h in Wasser ausgekocht und anschließend noch einmal unter Vakuum bei  $50^\circ\text{C}$  über Nacht getrocknet.

Die hergestellten Polymerfolien wurden mit einem Skalpell in Streifen von ca.  $20 \times 6 \text{ mm}^2$  geschnitten.

Die Messung der Dicken ergab folgende Werte:

Dorlastan V500	$d = 0,020 \text{ mm}$
Dorlastan V800	$d = 0,025 \text{ mm}$

## 4.3 Messtechnik

In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode der rheo-optischen FT-MIR Spektroskopie zur Untersuchung der strukturellen Änderungen der Polyurethanfolien während der mechanischer Beanspruchung bei verschiedenen Temperaturen angewandt.

In der Abb. 4.1 ist das Prinzip der rheo-optischen FT-IR Spektroskopie dargestellt.

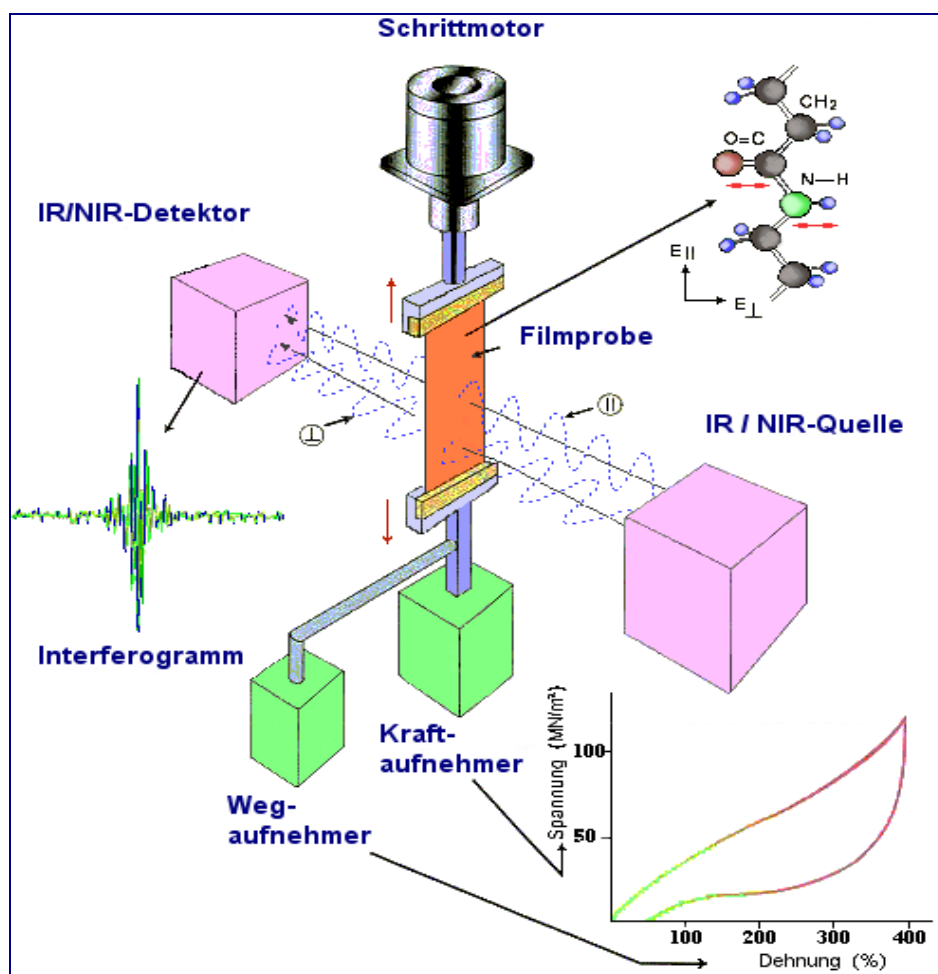


Abb. 4.1 Messprinzip der rheo-optischen FT-IR/FT-MIR-Spektroskopie von Polymerfilmen

Die aus Dimethylacetamid hergestellten Polymerfolien von Dorlastan V500 und Dorlastan V800 wurden unter Zugbelastung bis zum Bruch mit einer Klemmengeschwindigkeit von 76-

78% pro Minute in einer miniaturisierten Streckmaschine gedehnt. Dabei wurden die untersuchten Proben mit definiertem Abstand (ca. 8 mm) zwischen zwei Klemmen eingespannt. Die Steuerung der Streckmaschine, die mit einem induktiven Wegaufnehmer und einem 100 N Kraftaufnehmer ausgestattet ist, erfolgte über einen zweiten Computer mit einer speziell entwickelten Software. Die aufgezeichneten Kraft-Weg-Diagramme wurden mit dem Querschnitt der Originalprobe in Spannungs-Dehnungs-Diagramme umgerechnet. Während der mechanischen Messung wurden FT-MIR-Spektren auf einem Bruker IFS 88 Spektrometer mit einem Globar als Strahlungsquelle, einem KBr-Strahlenteiler und einem N<sub>2</sub>-gekühlten MCT-Detektor (Mercury-Cadmium-Telluride) mit parallel und senkrecht zur Streckrichtung polarisierter Strahlung in 3,41-Sekunden Intervallen mit einer spektralen Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Bei den Messungen wurde mit Hilfe eines KRS 5-Drahtgitterpolarisators, der vor der Streckmaschine im Strahlengang montiert ist, pneumatisch und computergesteuert alternierend zwischen den beiden Polarisationsrichtungen umgeschaltet.

Für die Spektrenaufnahme und Spektrenbearbeitung wurde das Softwarepaket OPUS der Firma Bruker Optik GmbH eingesetzt.

Die Messungen wurden bei den Temperaturen -20°C, 0°C, +24°C, +50°C und +70°C durchgeführt. Die Verstreckung der hergestellten Polymerfolie bei höheren Temperaturen wurde in einer heizbaren Miniaturstreckmaschine durchgeführt. Das Beheizen erfolgte über einen Luftstrom, der durch eine Heizpatrone in der Streckmaschine aufgeheizt wurde. Die Temperaturkontrolle wurde mittels eines in der Nähe der Probe angebrachten Thermoelementes und einer Temperatursteuereinheit durchgeführt. Die niedrigen Temperaturen wurden durch einen geregelten Strom von gasförmigem kaltem N<sub>2</sub> durch Verdampfen von flüssigem N<sub>2</sub> erzeugt.

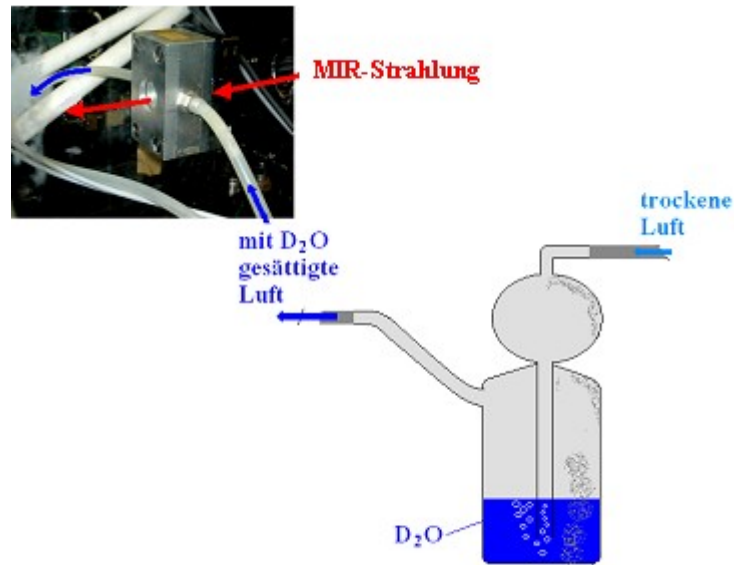


Abb. 4.2 Aufbau zur Deuterierung

Für die Deuterierung wurde die Polymerfolie in einer geschlossenen Zelle montiert. Im Durchflussverfahren wurde dann trockene Luft durch einen mit etwa 10 ml D<sub>2</sub>O gefüllten Blasenähler und anschließend durch die Deuterierungszelle geleitet (Abb. 4.2).

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Polyesterurethanharnstoff

#### 5.1.1 Messungen bei Raumtemperatur

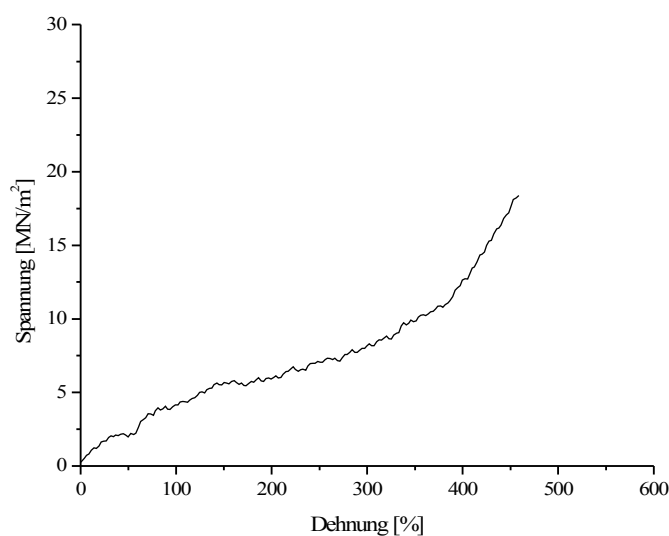
##### *5.1.1a Mechanische Eigenschaften, Orientierung der Polymerketten und Kristallisationsverhalten*

Die Technik der rheo-optischen FTMIR Spektroskopie ermöglichte eine simultane Erfassung der mechanischen und spektroskopischen Daten.

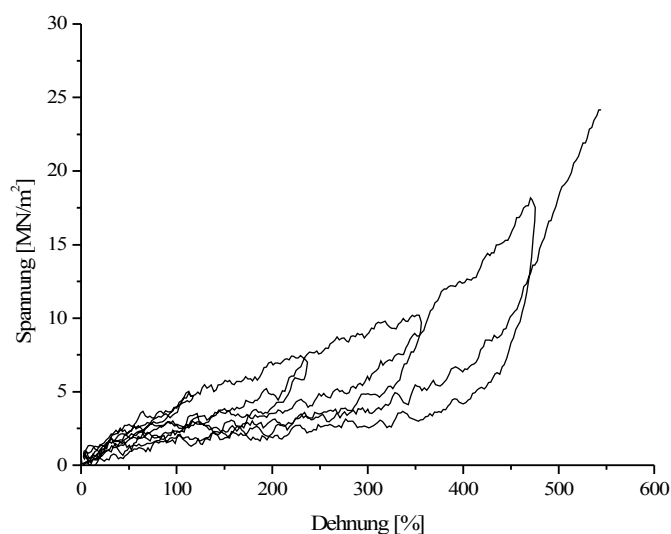
Die Proben wurden einachsig bis zum Bruch gedehnt und gleichzeitig wurden die Spektren mit parallel und senkrecht zur Verstreckrichtung polarisierter IR-Strahlung aufgenommen.

Zur Untersuchung der Reversibilität der Eigenschaften wurden zusätzlich zyklische Dehnungs/Rückstellungs-Messungen durchgeführt. Die Proben wurden in 100% Schritten gedehnt und wieder entlastet. Bei der Entlastung wurden die Klemmen bis zur Ausgangsposition ( $W=0$ ) zurückgefahren. Während der Messung wurden Spektren mit alternierend parallel und senkrecht zur Dehnrichtung polarisierter Strahlung aufgenommen.

Die Abb. 5.1.1a und 5.1.1b zeigen repräsentative Spannungs-Dehnungs-Diagramme der PESUU Probe bei Raumtemperatur.



a)



b)

Abb. 5.1.1 Spannungs-Dehnungs-Diagramme der PESUU Probe bei  $T = +24^\circ \text{C}$  a) bis zum Bruch und b) bei zyklischer Belastung

Unter der Einwirkung von Zugkräften ändern sich die relativen Lagen der Kettenmoleküle sowie auch die übermolekulare Struktur eines Polymers. Mit steigender Dehnung weisen die untersuchten Polymerproben eine Vorzugsorientierung der Makromolekülketten auf, die zu einer Anisotropie der spektroskopischen Eigenschaften führt.

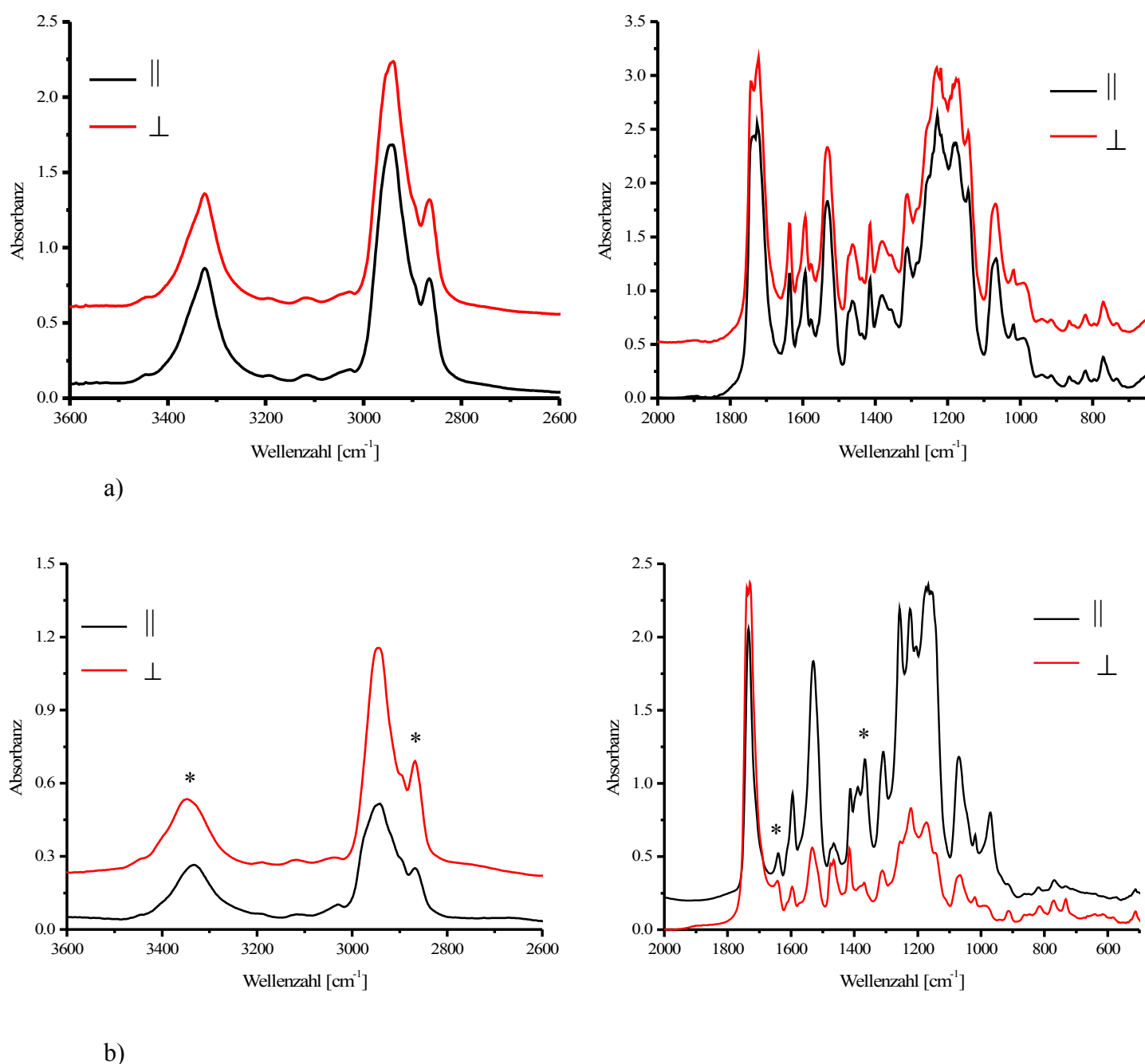


Abb. 5.1.2 Polarisationspektren von PESUU bei  $+24^\circ \text{C}$  bei a) 0% und b) 445% Dehnung

\* Absorptionsbanden, die für die Auswertung von Orientierungs- und Kristallisationsphänomenen herangezogen wurden (siehe Tab. 5.1.1)

Zur Verdeutlichung der dichroitischen Effekte als Funktion der Dehnung sind in der Abb. 5.1.2 die FT-MIR-Polarisationsspektren einer PESUU Probe bei Raumtemperatur im Ausgangszustand und bei höchster Dehnung dargestellt. Die Bandenform für Absorptionen mit Absorbanzen  $> 2$  wird dabei nicht korrekt wiedergegeben. In der Tabelle 5.1.1 sind die charakteristischen Absorptionsbanden der untersuchten Polyesterurethanharnstoffelastomere zusammengefasst.

Tab. 5.1.1 Absorptionsbandenzuordnung von Polyesterurethanharnstoff

Wellenzahlbereich in $[\text{cm}^{-1}]$	Zuordnung	Polarisation
3446	$\nu(\text{NH})_{\text{frei}}$	$\sigma$
* 3325	$\nu(\text{NH})_{\text{ass}}$	$\sigma$
2939	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	$\sigma$
* 2867	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	$\sigma$
† 1730	$\nu(\text{C=O})_{\text{Ester}}$	$\sigma$
* 1636	Amid I $\nu(\text{C=O})_{\text{urea}}$	$\sigma$
1533	Amid II <sub>ass</sub> $\delta(\text{N-H})_{\text{urethan}} + \nu(\text{C-N})$	$\pi$
1526	Amid II <sub>frei</sub> $\delta(\text{N-H})_{\text{urethan}} + \nu(\text{C-N})$	$\pi$
* 1367	$\omega(\text{CH}_2)$	$\pi$
971	$\nu(\text{O-C})$	$\pi$

$\pi$ : parallel,  $\sigma$ : senkrecht

† Die  $\nu(\text{C=O})_{\text{urethan}}$  – Absorption der freien und ass. C=O-Urethanfunktionalitäten ist in den Spektren des PESUU vollkommen durch die  $\nu(\text{C=O})_{\text{Ester}}$  Absorption des Weichsegmentes überlagert.

Der Verlauf der Spannungs-Dehnungs-Kurven (Abb. 5.1.1) ist charakteristisch für Elastomere. Der Elastizitätsmodul ist niedrig, die Dehnbarkeit ist hoch.

Durch Verformung unter Zugspannung kann eine Kristallisation induziert werden. Das Auftreten von Dehnungskristallisation macht sich durch einen starken Spannungsanstieg ab ca. 350 % Dehnung in den Spannungs-Dehnungs-Diagrammen der Abb. 5.1.1 bemerkbar. Durch die Orientierung in Streckrichtung gelangen die Kettenmoleküle in einen geordneten Zustand, der die Kristallisation begünstigt. Die Dehnung eines Polymeres erhöht seine

Ordnung und verringert damit die Entropie der Netzwerkketten und die erforderliche Abnahme der Entropie zur Induktion der Kristallisation ist daher vergleichsweise gering.

Über das Verfahren der Spektrensubtraktion gelingt es, die Dehnungskristallisation nachzuweisen. Durch Subtraktion des Strukturabsorbanzspektrums einer 450% gedehnten vom entsprechenden Spektrum einer ungedehnten PESUU Probe konnten die Absorptionsbanden bei  $1367\text{ cm}^{-1}$  und bei  $971\text{ cm}^{-1}$  akzentuiert werden (Abb. 5.1.3).

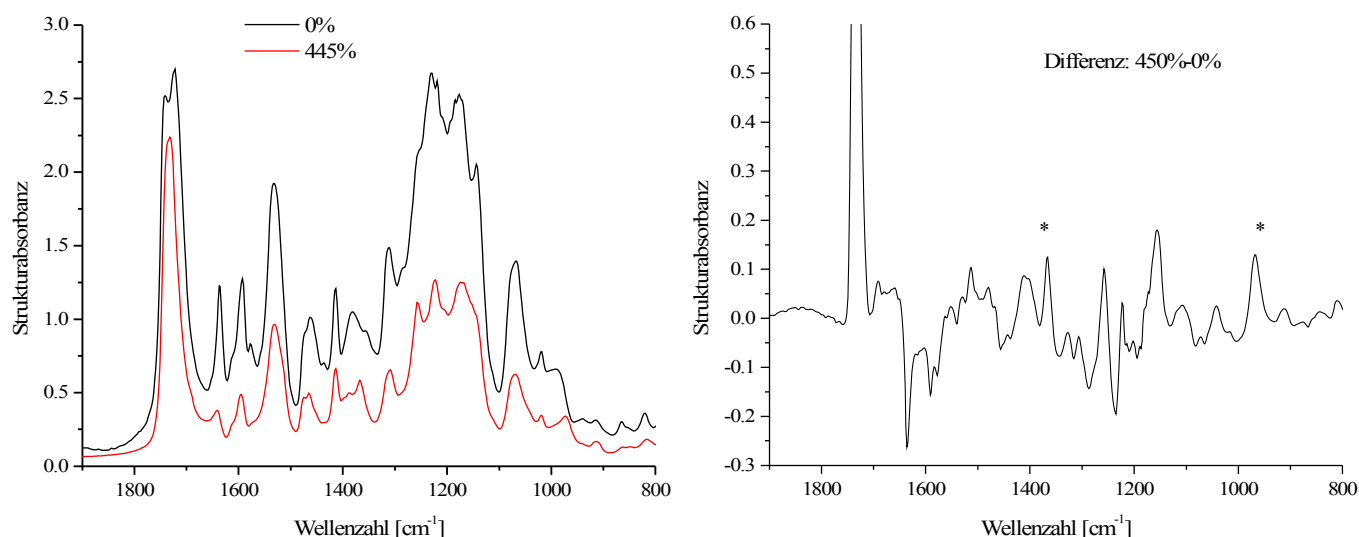


Abb. 5.1.3 Akzentuierung kristallinitätsempfindlicher Absorptionsbanden von PESUU durch Spektrensubtraktion

Um den Effekt der dehnungsinduzierten Kristallisation graphisch darzustellen, wurde das Intensitätsverhältnis der beiden kristallinitätsempfindlichen Absorptionsbanden gegen eine Schichtdickenreferenzabsorption der  $\nu(\text{CH}_2)$ -Valenzschwingung als Funktion der Dehnung aufgetragen (Abb. 5.1.4, 5.1.5).

Bedingt durch die Erhöhung der dreidimensionalen Ordnung (Kristallinität) mit fortschreitender Dehnung nimmt die Intensität der  $\omega(\text{CH}_2)$ -Absorptionsbande sowie der Absorptionsbande bei  $971\text{ cm}^{-1}$  zu. In den Abb. 5.1.4a und 5.1.5a kann ein Anstieg der Intensitätsverhältnisse schon ab ca. 100% Dehnung beobachtet werden. Im Bereich von 100% bis ca. 350% Dehnung finden offensichtlich gravierende Änderungen in der Überstruktur der untersuchten PESUU Elastomere statt. Beim Erreichen eines bestimmten Kristallisationsgrades bei 350% Dehnung werden größere Zugkräfte zur weiteren Verformung erforderlich.



Beim Entlasten geht die Probe erneut in den Ausgangszustand zurück (Abb. 5.1.4b und 5.1.5b). Somit zeigt das PESUU Polymer bei Raumtemperatur ein reversibles Kristallisationsverhalten bei Dehnung und Entlastung.

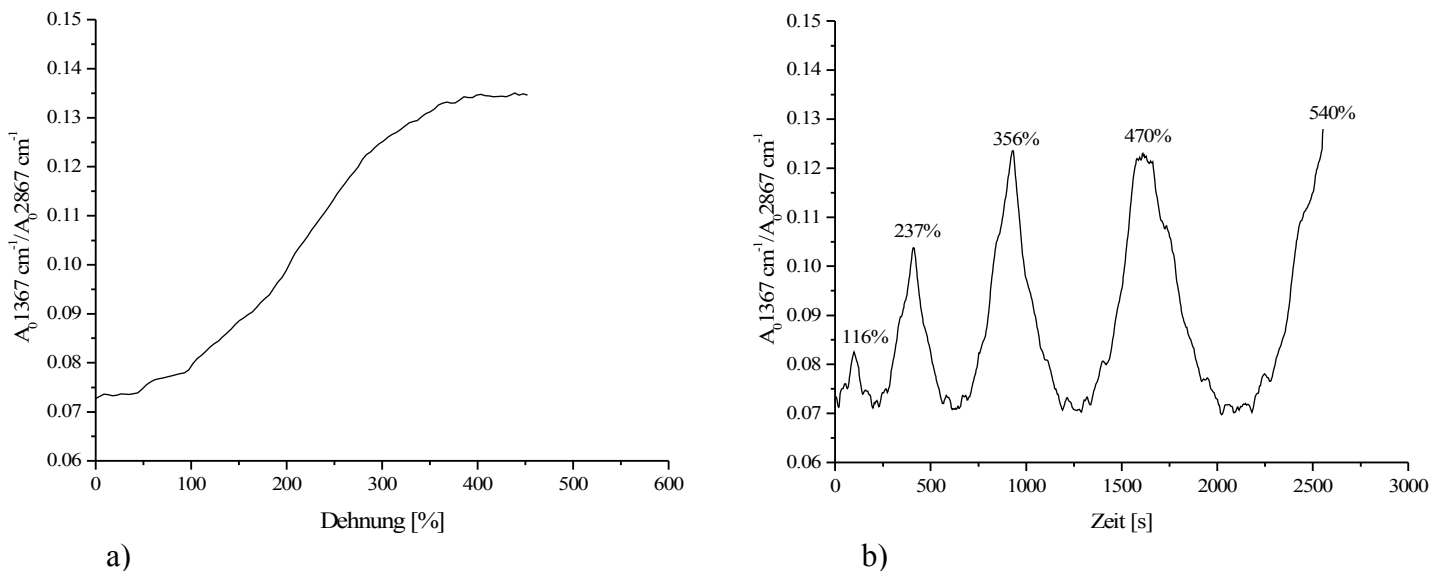


Abb. 5.1.4 Kristallisationsverhalten der PESUU Probe bei  $T = +24^{\circ} \text{C}$  als Funktion der Dehnung a) bis zum Bruch, b) bei zyklischer Belastung ausgewertet über das Intensitätsverhältnis  $A_{01367 \text{ cm}^{-1}}/A_{02867 \text{ cm}^{-1}}$

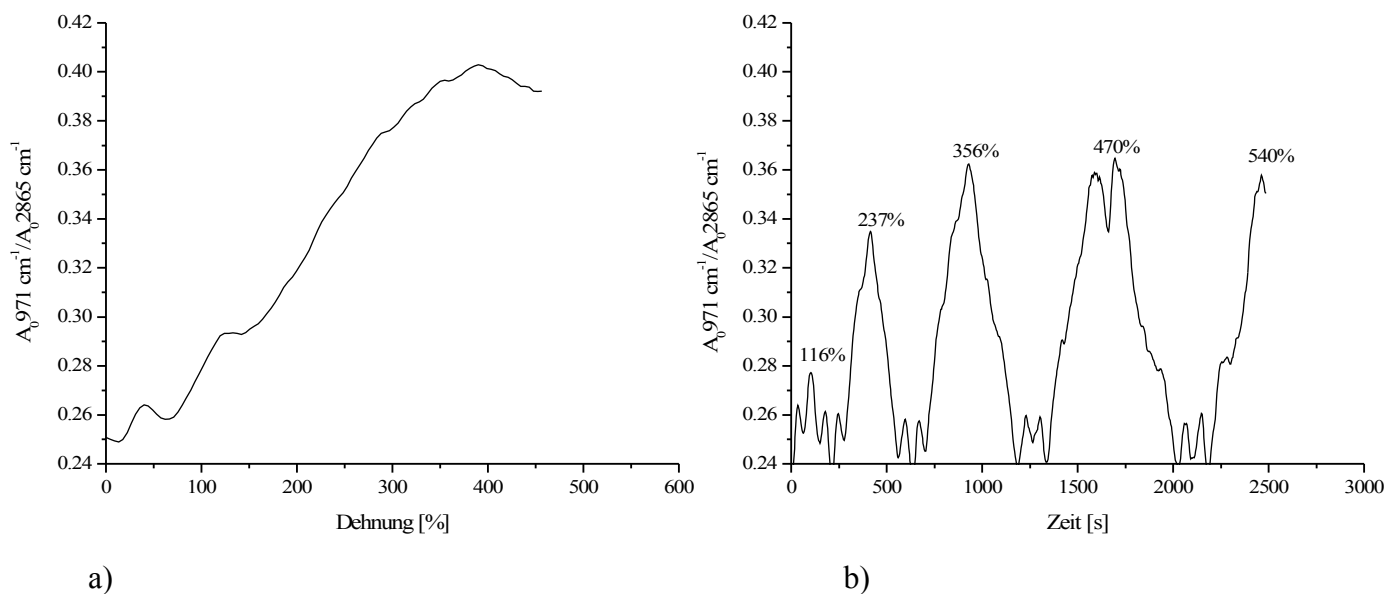


Abb. 5.1.5 Kristallisationsverhalten der PESUU Probe bei  $T = +24^{\circ} \text{C}$  als Funktion der Dehnung a) bis zum Bruch, b) bei zyklischer Belastung ausgewertet über das Intensitätsverhältnis  $A_{0971 \text{ cm}^{-1}}/A_{02865 \text{ cm}^{-1}}$

Die Anisotropie, die durch den IR - Dichroismus beschrieben wird, ist ein Maß für den Orientierungsgrad. Durch Auswahl charakteristischer Absorptionsbanden, die spezifischen

Domänen der untersuchten Polyurethanharnstoffelastomere zugeordnet werden, kann die Orientierung der Molekülketten der Weich- und Hartsegmente während der Deformation bestimmt werden.

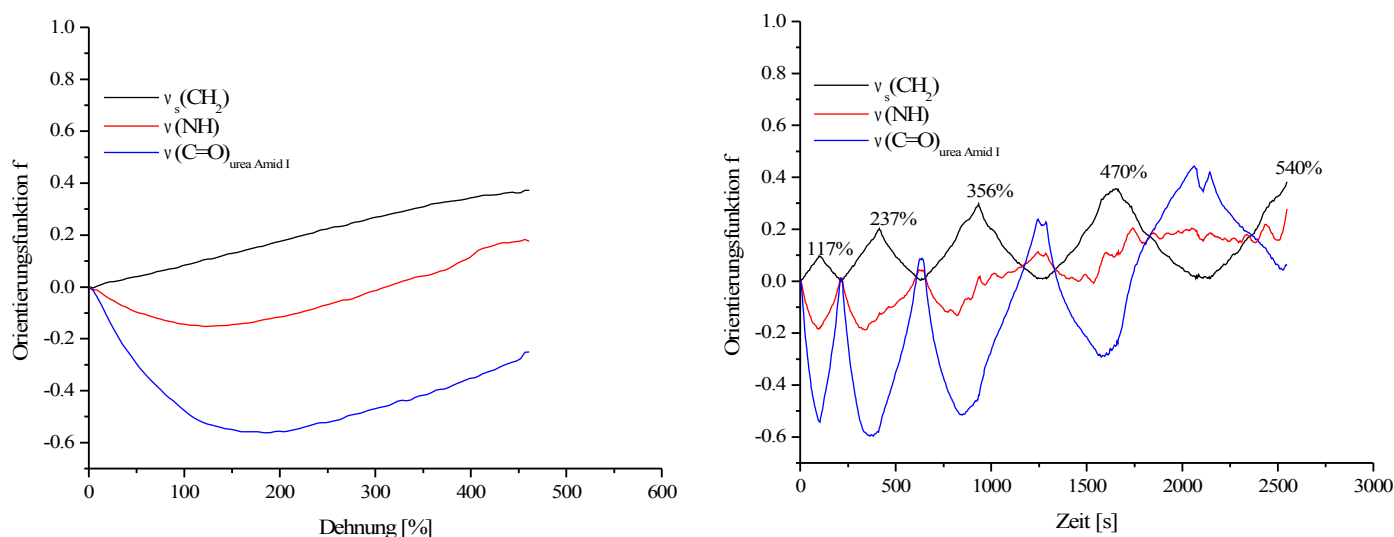
Für die Beschreibung der Orientierung des Weichsegmentes wurde die symmetrische Streckschwingung der  $-\text{CH}_2-$  Gruppe des Polyesters verwendet. Das Hartsegment wurde mit der Streckschwingung der assoziierten Amid I  $\text{C}=\text{O}_{\text{urea}}$  - Gruppe charakterisiert. Die NH-Funktionalität ist sowohl in Harnstoff- und Urethaneinheiten der segregierten Hartsegmente als auch in nicht-assoziierten Urethaneinheiten der Weichsegmentmatrix vertreten.

In der Tab. 5.1.2 sind die Integrationsgrenzen und Basislinienpunkte für die Integration dieser Absorptionsbanden zusammengefasst.

Tab. 5.1.2 Integrationsgrenzen und Basislinienpunkte für die Bandenintegration

Absorptionsbande	Basislinienpunkte [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Integrationsgrenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\nu(\text{CH}_2)$	3022-2800	2884-2800
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1654-1623	1654-1623
$\nu(\text{NH})$	3490-3210	3430-3210
$\omega(\text{CH}_2)$	1428-1336	1370-1362
$\nu(\text{CO})$	1000-960	1000-960

Die Abb. 5.1.6 zeigt die ausgewerteten Orientierungsfunktionen verschiedener Funktionalitäten in Abhängigkeit von der Dehnung für die PESUU Probe bei Raumtemperatur.



a)

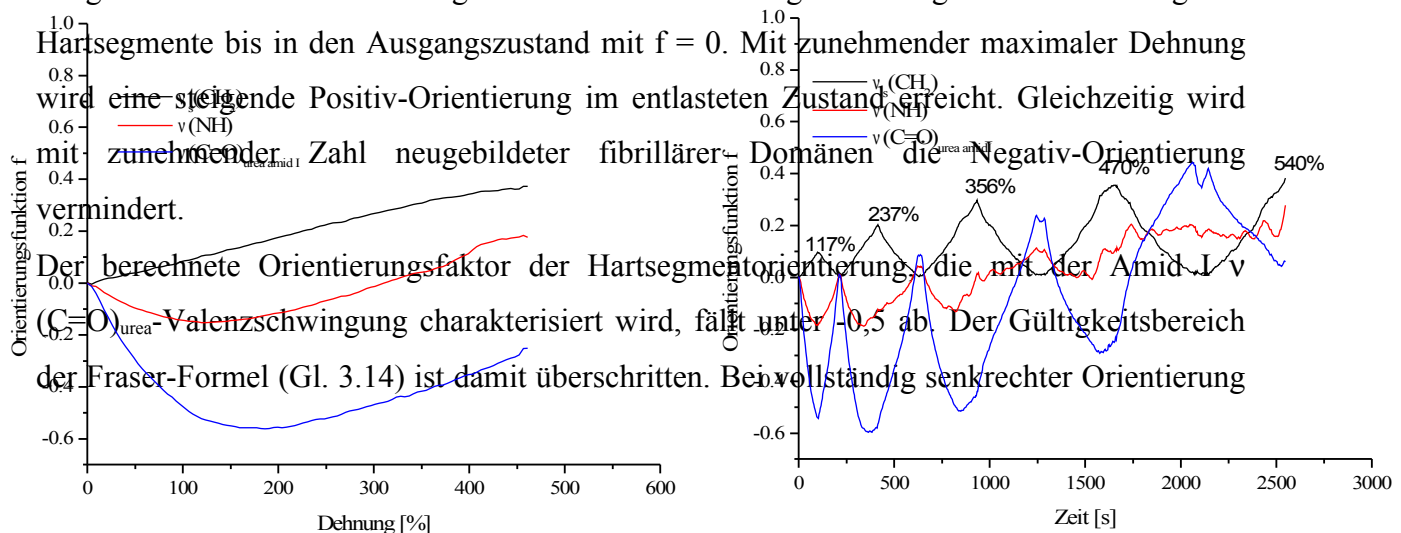
b)

Abb. 5.1.6 Orientierungsfunktionen charakteristischer Absorptionsbanden der PESUU Probe bei  $T = +24^\circ\text{C}$  als Funktion der Dehnung a) bis zum Bruch, b) bei zyklischer Belastung

Unter der Einwirkung mechanischer Spannungen können unterschiedliche Orientierungsvorgänge in den Domänen ablaufen. Die durch die  $\nu(\text{CH}_2)$ -Absorption charakterisierte Orientierungsfunktion der Polyesterweichsegmente zeigt linear anwachsende Ausrichtung der Polymerketten in die Dehnungsrichtung. Bei der Entlastung gehen die Weichsegmente in den nicht orientierten Ausgangszustand ( $f = 0$ ) größerer Entropie zurück. Die Weichsegmentorientierung ist also weitgehend reversibel.

Hartsegmente, die durch Absorption der Amid I  $\nu(\text{C=O})_{\text{urea}}$ -Valenzschwingung charakterisiert werden, weisen anfänglich bei Dehnung eine negative Orientierung als Folge der senkrechten Ausrichtung der Polymerketten zur Streckrichtung auf. Das deutet auf eine lamellare Gestalt der Hartsegmentdomänen hin. Die Negativ-Orientierung durchläuft bei ca. 180% Dehnung ein Minimum. Mit fortschreitender Dehnung orientieren sich die Hartsegmentketten dann wieder zunehmend in Streckrichtung. Die ursprünglichen lamellaren Domänen werden zerstört und die gebildeten Bruchstücke orientieren sich positiv. Bei höchster Dehnung behalten allerdings die Hartsegmente weiterhin eine Negativ-Orientierung, was auf besondere Lamellenstabilität hindeutet.

Bei den zyklischen Messungen zeigt die PESUU Probe während des ersten Belastungszyklus im gedehnten Zustand eine negative und bei Entlastung eine steigende Orientierung der Hartsegmente bis in den Ausgangszustand mit  $f = 0$ . Mit zunehmender maximaler Dehnung



hat der theoretisch berechnete Orientierungsfaktor  $f$  den Wert  $-0,5$ . Die Gl. 3.14 setzt eine Rotationssymmetrie der Übergangsmomente bezüglich der Kettenachsen voraus. Da für lamellenartige Domänenstrukturen diese Rotationssymmetrie nicht gewährleistet ist, kann das zu Orientierungswerten der Kettensegmente  $< 0,5$  führen.<sup>[13]</sup>

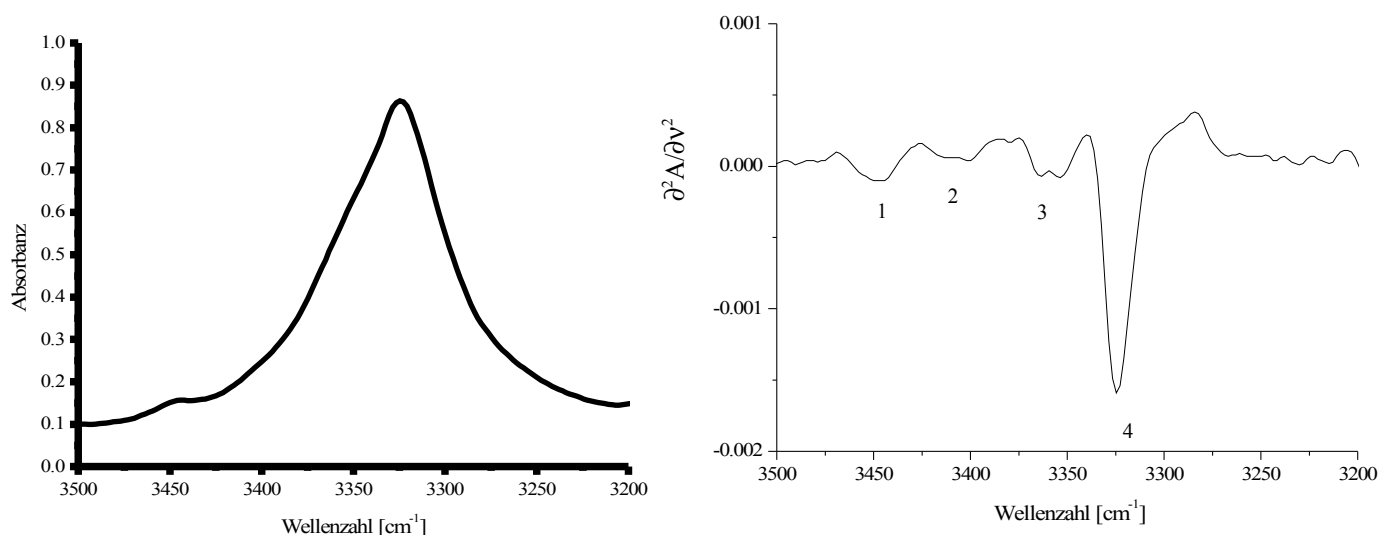
Die Orientierungsfunktion der Polymersegmente, die durch NH-Gruppen charakterisiert wird, zeigt eine negative Orientierung bis ca. 300% Dehnung. Mit zunehmender Dehnung steigt die Orientierungsfunktion kontinuierlich an und erreicht den Wert  $f = 0,1$ . Da die  $\nu(\text{NH})$ -Absorption, wie schon erwähnt wurde, neben den echten Hartsegmenten auch in der Weichsegmentmatrix dispergierte Urethan- und Harnstoffeinheiten repräsentiert, zeigt sie ein Orientierungsverhalten, das auf einen Brutto-Effekt (Überlagerungs-Effekt) der Weichsegment- und Hartsegmentorientierung zurückzuführen ist.

Die breite asymmetrische  $\nu(\text{NH})$ -Absorptionsbande resultiert also aus der Summe der Beiträge verschiedener NH-Funktionalitäten.

Vom Absorptionsspektrum des Ausgangszustandes wurde die 2. Ableitung erzeugt. Dabei konnten mehrere Banden voneinander getrennt werden. In der Abb. 5.1.7 ist das Absorptionsspektrum im Ausgangszustand und dessen Derivativspektrum im Wellenzahlbereich  $3500\text{ cm}^{-1}$ - $3250\text{ cm}^{-1}$  dargestellt.

Die Absorption bei  $3446\text{ cm}^{-1}$  (1) kann der freien, nicht wasserstoffgebundenen  $\nu(\text{NH})$ -Valenzschwingung sowie dem 1. Oberton der Ester -  $\nu(\text{C}=\text{O})$  - Valenzschwingung bei ca.  $1730\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Für die verschiedenen Teilflächen der  $\nu(\text{NH})$ -Bande wurden Orientierungsfunktionen ausgewertet. In der Tab. 5.1.3 sind die Grenzen für die Teilflächenintegration der NH-Gruppe zusammengefasst.

In der Abb. 5.1.8 sind die berechneten Orientierungsfunktionen für diese verschiedenen NH-Funktionalitäten dargestellt.



a)

b)

Abb. 5.1.7 FT-MIR-Spektrum einer PESUU Probe im Ausgangszustand (a) und dessen 2. Ableitung (b)

Tab. 5.1.3 Integrationsgrenzen und Basislinienpunkte für die Teilflächenintegration der  $\nu$  (NH)-Absorption (die Zahlen bezeichnen die in Abb. 5.1.7 markierten Absorptionsbereiche)

Absorptionsbande	Basislinienpunkte [cm <sup>-1</sup> ]	Integrationsgrenzen [cm <sup>-1</sup> ]
2 + 3 + 4 $\nu(\text{NH})_{\text{gesamt}}$	3490-3210	3430-3210
1 $\nu(\text{NH})_{\text{frei}} \text{ und } 2 \times \nu(\text{C}=\text{O})_{\text{Ester}}$	3470-3426	3470-3426
2 + 3 $\nu(\text{NH})_{\text{linke Teilfläche}}$	3490-3210	3430-3346
4 $\nu(\text{NH})_{\text{rechte Teilfläche}}$	3470-3426	3326-3210

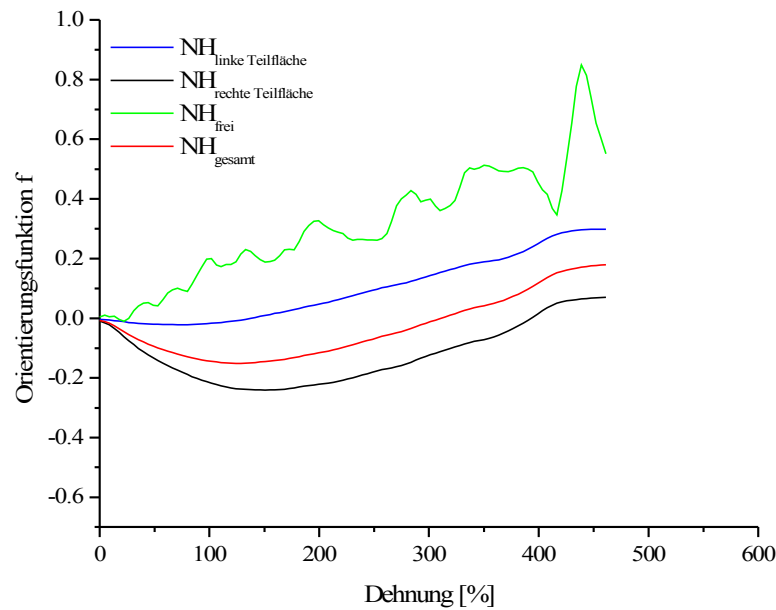


Abb. 5.1.8 Orientierungsfunktionen der verschiedenen NH-Funktionalitäten der PESUU Probe bei Raumtemperatur

Die Orientierungsfunktion der nicht wasserstoffbrückengebundenen NH-Gruppen zeigt von Beginn an eine positive Orientierung, die auf ihre ausschließliche Lokalisierung in Weichsegmenten schließen lässt. Für die Orientierungsfunktion der linken Teilfläche ist ein deutlicher Anstieg zu positiven Werten erst mit einer Verzögerung ab etwa 100% Dehnung zu beobachten. Die entsprechenden NH-Gruppen können auf Grund der vergleichsweise schwachen Wasserstoffbrückenbindung Weichsegmenten und Hartsegmenten, die frühzeitig zerstört werden, zugeordnet werden. Die Negativorientierung, die aus der rechten Teilfläche abgeleitet wurde, deutet dagegen darauf hin, dass dieser Bereich die NH-Funktionalitäten in den lamellaren Hartsegmenten charakterisiert. Die Orientierungsfunktion der Gesamtfläche der  $\nu(NH)$ -Bande stellt daher einen Mittelwert für die Orientierungsfunktionen aller NH-Gruppen dar.

Zum besseren Verständnis dieser Effekte wurden Deuterierungsversuche durchgeführt.

### 5.1.1b NH/ND - Isotopenaustausch

Die Isotopenaustauschexperimente wurden mit einer Deuterierungszelle durchgeführt, die mit D<sub>2</sub>O gesättigter Luft gespült wurde. Die PESUU Folie wurde in den Probenraum der Zelle mit KBr - Fenstern so eingebracht, dass die IR-Strahlung den Film zentral durchstrahlte. Der Zeitraum bis zum Erreichen eines konstanten Deuterierungsgrades betrug etwa 32 h. Während der Austauschreaktion wurden in verschiedenen Zeitintervallen FT-MIR-Spektren aufgenommen. In der Abb. 5.1.9 sind exemplarisch die MIR-Spektren dargestellt, die zum Zeitpunkt  $t = 0$  und nach 1920 min Deuterierungszeit aufgenommen wurden.

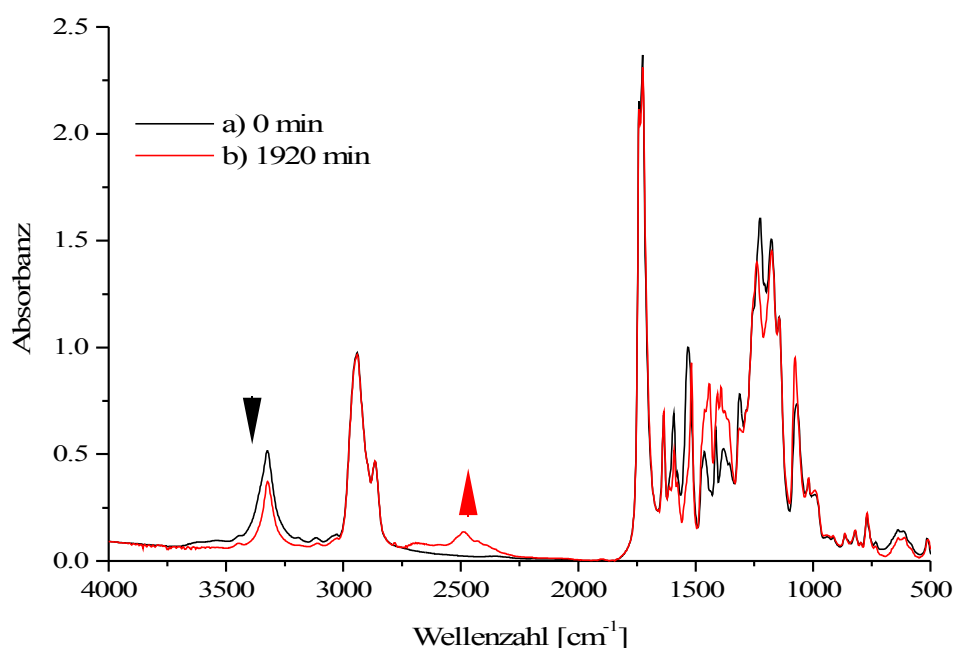


Abb. 5.1.9 FTMIR - Spektren einer a) undeuterten und einer b) deuterten PESUU Probe

Bei den Isotopenaustauschversuchen werden labil gebundene NH-Protonen gegen Deuterium substituiert. Mit fortschreitender NH/ND-Isotopenaustauschreaktion nimmt die  $\nu(\text{NH})$ -Absorption bei 3324 cm<sup>-1</sup> ab. Dagegen nimmt die Absorption bei 2490 cm<sup>-1</sup>, die der  $\nu(\text{ND})$ -Valenzschwingung zugeordnet werden kann, deutlich zu. In der Abb. 5.1.10 sind die während des Isotopenaustausches einer PESUU Probe bei drei verschiedenen Deuterierungszeiten aufgenommenen MIR - Spektren noch einmal in den Wellenzahlbereichen 3500 cm<sup>-1</sup>- 3150 cm<sup>-1</sup> (a) und 1700 cm<sup>-1</sup>-1350 cm<sup>-1</sup> (b) vergrößert dargestellt.

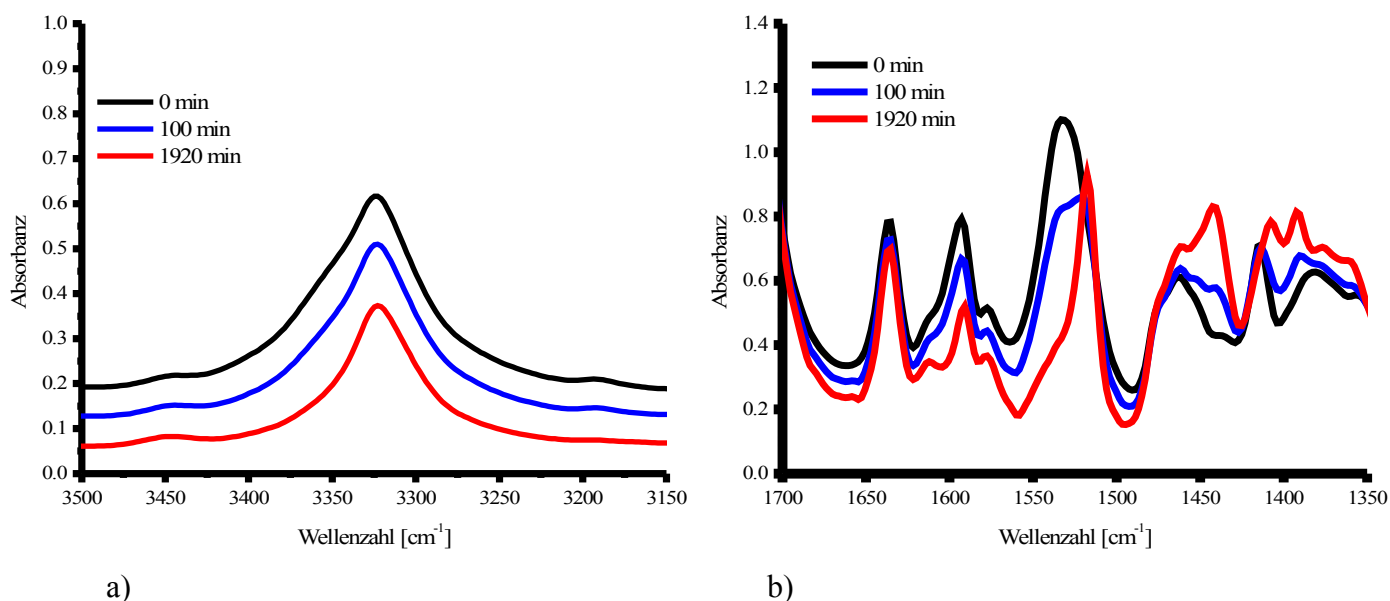


Abb. 5.1.10 FT-MIR – Spektren von PESUU bei bestimmten Deuterierungszeiten

Mit fortschreitender NH/ND-Isotopenaustauschreaktion nimmt die linke Teilfläche der  $\nu$  (NH)-Absorption bei 3324 cm<sup>-1</sup> stärker ab als andere Bandenbereiche (Abb. 5.1.10a). Die Protonen der NH-Funktionalität der Harnstoff- und Urethangruppen, die in Segmenten unterschiedlich stark gebunden sind, sind auch verschieden stark der Isotopenaustauschreaktionen ausgesetzt. Die NH-Protonen der assoziierten Hartsegmente sind gegen den Deuteriumaustausch resistent. Nicht oder schwach assoziierte NH-Protonen der Urethan- und Harnstoffeinheiten werden durch Deuterium substituiert. Der Prozentanteil der zugänglichen NH-Bereiche Z kann durch folgende Beziehung bestimmt werden:

$$Z = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad \text{Gl. 5.1}$$

$A_0$  : Integrationsfläche der  $\nu$ (NH)-Absorptionsbande einer undeuterierten Probe

$A_t$  : Integrationsfläche der  $\nu$ (NH)-Absorptionsbande einer deuterierten Probe zum Deuterierungszeitpunkt t

Die Abb. 5.1.11 zeigt den Verlauf des Isotopenaustausches einer PESUU Probe. Der strichlierte Teil überbrückt den Zeitraum in dem nicht gemessen wurde mit der letzten Messung bei 1920 min.



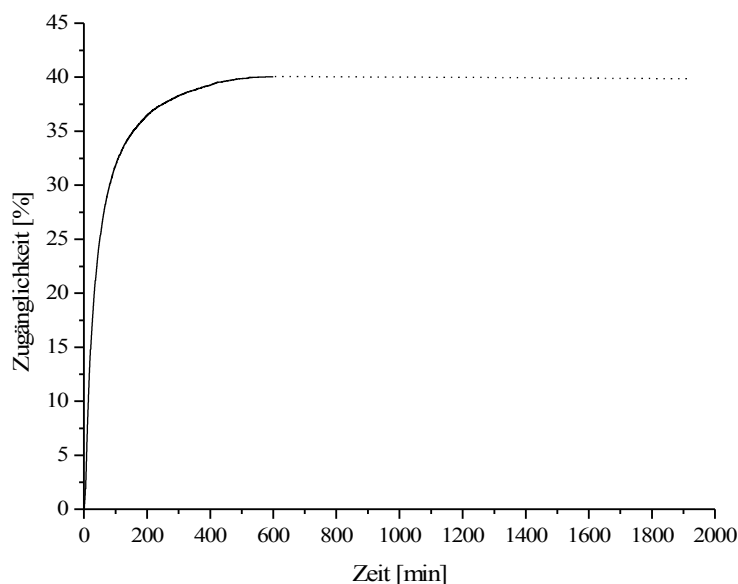


Abb. 5.1.11 Zugänglichkeit von PESUU für den H/D-Austausch ausgewertet mit der  $\nu(\text{NH})$ -Absorption ( $3485\text{ cm}^{-1}$ - $3210\text{ cm}^{-1}$ ) als Funktion der Zeit

In den ersten 60 min werden etwa 28% den NH-Protonen gegen Deuterium ausgetauscht. Mit zunehmender Deuterierungsdauer sinkt die Austauschgeschwindigkeit, was auf das Vorhandensein schwerer zugänglicher NH-Bereiche hindeutet; nach 6 Stunden sind etwa 38% NH-Protonen substituiert. Das spricht dafür, dass es verschiedene Typen von NH-Funktionalitäten, die unterschiedlich stark in Polymersegmenten gebunden sind, gibt. Die linke Teilfläche der  $\nu(\text{NH})$ -Absorption bei  $3325\text{ cm}^{-1}$ , die stark bei der Deuterierung abnimmt und bei Dehnung eine positive Orientierungsfunktion liefert (Abb. 5.1.8), repräsentiert somit die leicht zugänglichen nicht in Hartsegmenten assoziierten NH-Bereiche.

Die Subtraktion des Ausgangsspektrums  $t = 0\text{ min}$  vom Spektrum nach beendetem Isotopenaustausch  $t = 1920\text{ min}$  (Abb. 5.1.10) liefert detaillierte Hinweise auf den NH/ND-Austausch (Abb. 5.1.12). Die Peak-Minima bei  $3347\text{ cm}^{-1}$ ,  $1597\text{ cm}^{-1}$  sowie  $1534\text{ cm}^{-1}$  charakterisieren die Absorptionsbanden von NH-Gruppen, die durch Deuterium substituiert wurden. Zugleich beobachtet man eine Intensitätszunahme der Bande bei etwa  $1392\text{ cm}^{-1}$  sowie eine neue Absorptionsbande bei  $1442\text{ cm}^{-1}$ . Das Peak-Maximum bei  $1517\text{ cm}^{-1}$  kann einer nach beendetem Deuteriumaustausch frequenzverschobenen Absorption zugeschrieben werden (siehe Kap. 5.1.1c). Im Wellenzahlbereich von  $1620\text{ cm}^{-1} - 1500\text{ cm}^{-1}$  ist eine Zuordnung der beobachteten Banden durch die Schwingungskopplungen erschwert.

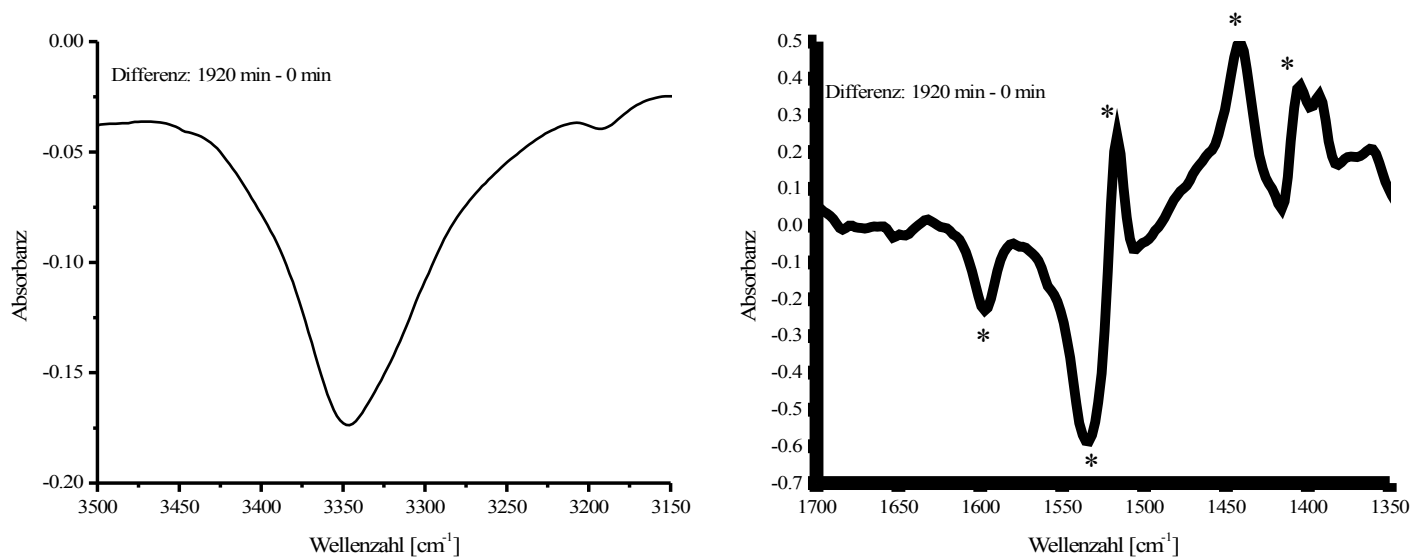


Abb. 5.1.12 Subtraktion des Ausgangsspektrums vom Spektrum einer 1920 min deuterierten PESUU Probe

Ebenso gestaltet sich die Berechnung der durch Deuteriumaustausch hervorgerufenen Frequenzänderungen für Schwingungen, an denen viele Atome des Moleküls beteiligt sind, wesentlich schwieriger.<sup>[12]</sup>

Um eine bessere Zuordnung der Schwingungsfrequenzen treffen zu können, wurden zunächst die Spektren von Modellverbindungen niedermolekularer Harnstoffe und Urethane mit Hilfe von DFT (Density Functional Theory) Rechnungen ermittelt. Die auf diesen DFT-Rechnungen basierenden Simulationen lieferten dann zusätzliche Informationen zur Zuordnung dieser Absorptionsbanden.

### 5.1.1c Theoretische Berechnungen

Um die Spektren und die Schwingungsbewegungen der untersuchten Polymere besser interpretieren zu können wurden theoretische Untersuchungen undeutrierter und deutrierter niedermolekularer Urethan- und Harnstoffverbindungen mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorie - Berechnungen durchgeführt.

Die Dichtefunktionaltheorie, die auf dem Hohenberg-Kohn-Theorem<sup>[10,11]</sup> basiert, ist ein quantenmechanisches Verfahren zur Berechnung der elektronischen Struktur von Atomen, Molekülen und Festkörpern sowie von Schwingungsspektren und chemischen Verschiebungen in NMR-Spektren.

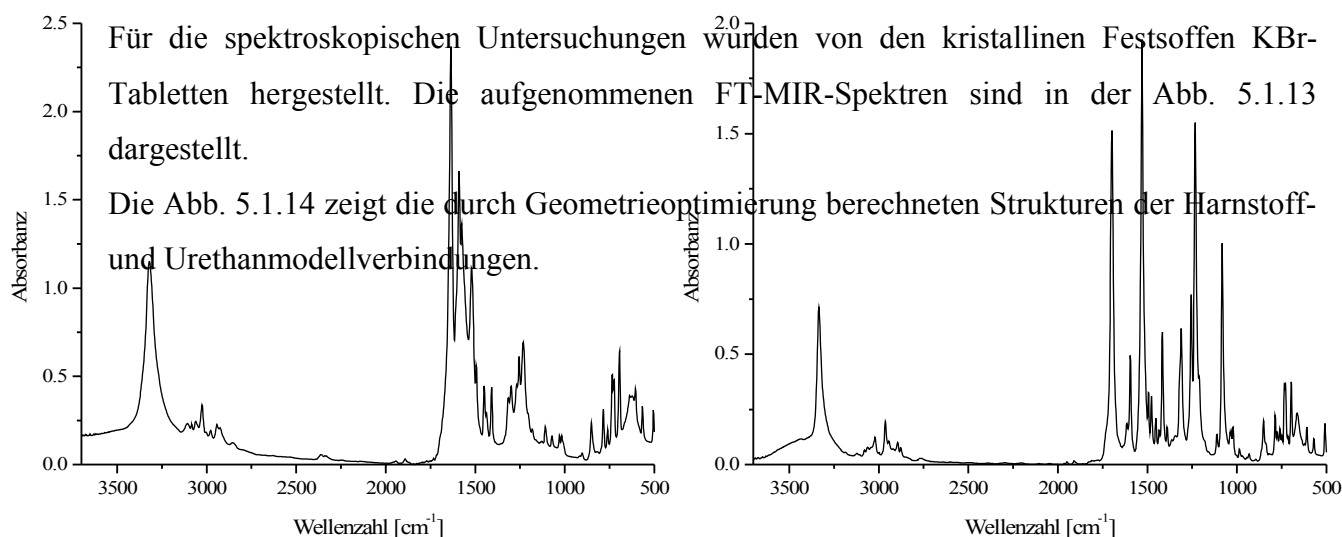
Ausgangspunkt ist die Berechnung der Struktur einer Substanz durch eine Geometrieoptimierung, bei der die Atome so lange verschoben werden, bis ein Minimum der Energie gefunden ist. Hiermit werden die interatomaren Kräfte und Kraftkonstanten berechnet, aus denen wiederum die Frequenzen und atomaren Auslenkungsmuster berechnet werden. Somit lassen sich die Schwingungsspektren theoretisch bestimmen und mit dem Experiment vergleichen.

Die Berechnungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN.03 unter Verwendung der B3LYP/631g Methode <sup>[9]</sup> von Prof. A. Ayala, Universität von Ceara, Fortaleza, Brasilien, während seiner Gastprofessur in Essen durchgeführt.

Die niedermolekularen Substanzen auf Basis von 4-Diphenylmethanisocyanat und Ethylendiamin sowie 1,4 - Butandiol sind in der Tab. 5.1.4 aufgelistet.

Tab. 5.1.4 Chemische Zusammensetzung untersuchten Proben

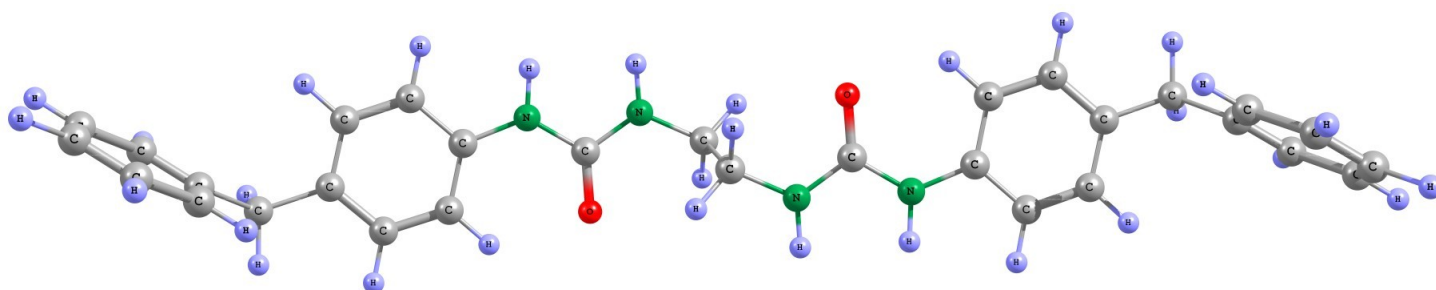
	<b>Harnstoff</b>	<b>Urethan</b>
Isocyanatkomponente	4-Diphenylmethanisocyanat	4-Diphenylmethanisocyanat
Diolkomponente		1,4 - Butandiol
Diaminkomponente	Ethylendiamin	



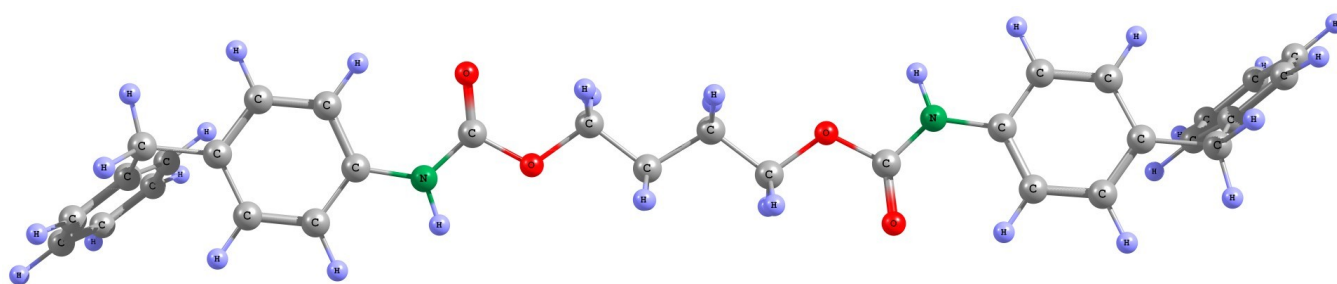
a)

b)

Abb. 5.1.13 FT-MIR-Spektren a) der Harnstoff- und b) der Urethan-Modellverbindung



a)



b)

Abb. 5.1.14 Strukturoptimierung a) der Harnstoff- und b) der Urethan-Modellverbindung

Für diese Modellverbindungen wurden die theoretischen Schwingungsspektren berechnet und mit den experimentellen Spektren der PESUU Probe verglichen. Dieser Vergleich erlaubte

eine bessere Bandenzuordnung der charakteristischen Absorptionen in den Wellenzahlbereichen  $1700\text{ cm}^{-1}$  -  $1400\text{ cm}^{-1}$  und  $3500\text{ cm}^{-1}$  -  $3150\text{ cm}^{-1}$ .

Die Abbildungen 5.1.15 - 5.1.26 zeigen die auf DFT-Rechnungen basierenden Simulationen der Schwingungsbewegungen charakteristischer funktioneller Gruppen der undeuterierten niedermolekularen Harnstoff- und Urethan-Modellverbindungen. Dabei beziehen sich die erwähnten Wellenzahlpositionen auf die Frequenzlage der Spektren der Modellverbindungen.

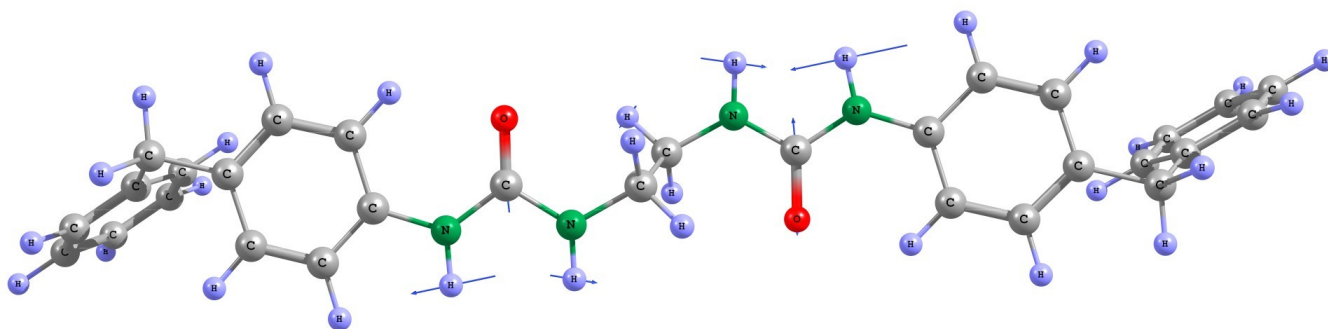


Abb. 5.1.15 Charakteristische Schwingungen für die Absorptionsbande bei  $1636\text{ cm}^{-1}$  (Harnstoff-Modellverbindung)

Die der Absorptionsbande bei  $1636\text{ cm}^{-1}$  zu Grunde liegenden Schwingungen sind in der Abb. 5.1.15 dargestellt. Diese Bande ist im wesentlichen für die Valenzschwingung der Harnstoff-Carbonylfunktionalität charakteristisch.

Die Abb. 5.1.16 zeigt die Simulation der Valenzschwingung der Urethan-Carbonylfunktionalität bei  $1697\text{ cm}^{-1}$ .

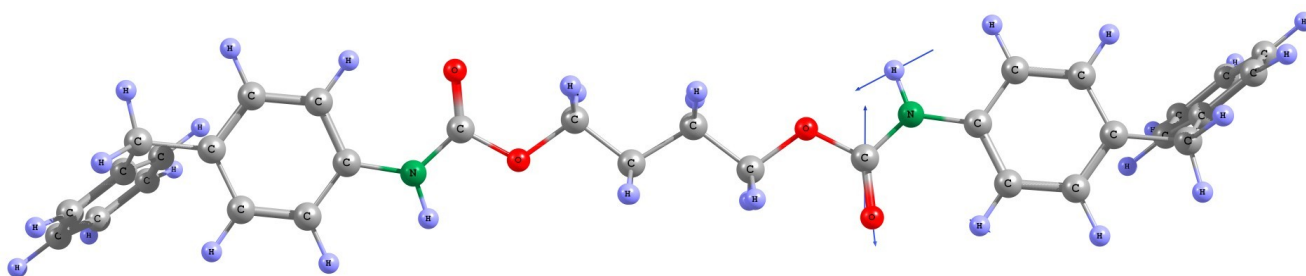


Abb. 5.1.16 Charakteristische Schwingungen für die Absorptionsbande bei  $1697\text{ cm}^{-1}$  (Urethan-Modellverbindung)

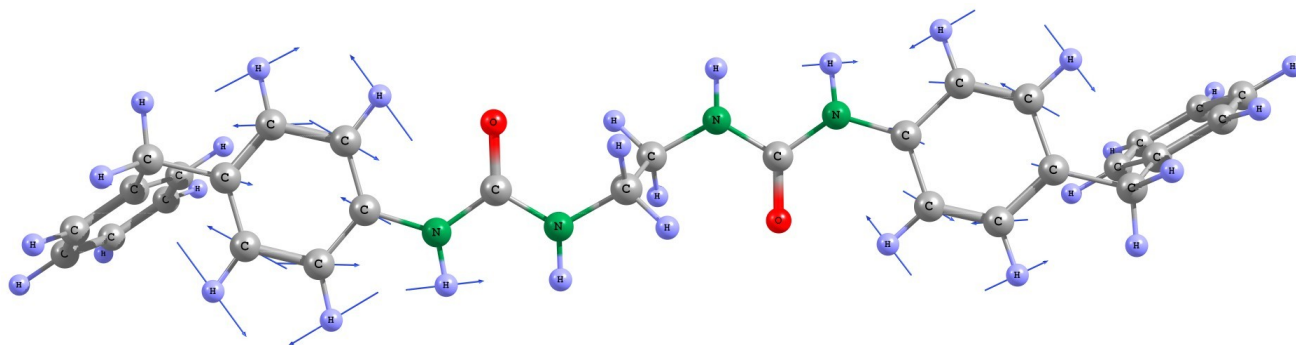


Abb. 5.1.17 Charakteristische Schwingungen für die Absorptionsbande bei  $1608\text{ cm}^{-1}$  (Harnstoff-Modellverbindung)

Die für die Absorptionsbande bei  $1608\text{ cm}^{-1}$  berechneten Schwingungsbewegungen sind in der Abb. 5.1.17 dargestellt. Diese Bande wird hauptsächlich der  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$  - Valenzschwingungen zugeschrieben. Anhand der Simulation kann man erkennen, dass die Bewegungen des aromatischen Ringes mit Deformationsschwingungen der benachbarten NH-Gruppen gekoppelt sind. Die Absorptionsbande bei  $1608\text{ cm}^{-1}$  erscheint im Spektrum der Harnstoffmodellverbindung (Abb. 5.1.13a) als Schulter neben einer  $\delta(\text{NH})$ -Bande.

Die entsprechenden  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ -Valenzschwingungen der Urethan-Modellverbindung bei  $1615\text{ cm}^{-1}$  sind in der Abb. 5.1.18 dargestellt. Infolge der schwachen Wechselwirkung mit der NH-Deformationsschwingung findet man diese Absorptionsbande im MIR-Spektrum der Urethan-Modellverbindung (Abb. 5.1.13b) als eine eigenständige Absorption.

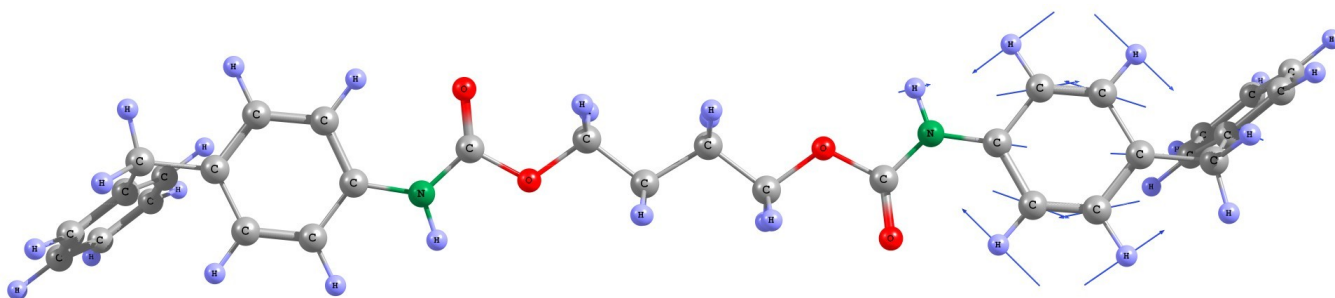


Abb. 5.1.18 Charakteristische Schwingungen für die Absorptionsbande bei  $1615\text{ cm}^{-1}$  (Urethan-Modellverbindung)

Die Absorptionsbande bei  $1594\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5.1.19) wird einer  $\delta(\text{NH})$ -Deformationsschwingung von Urethan zugeordnet.

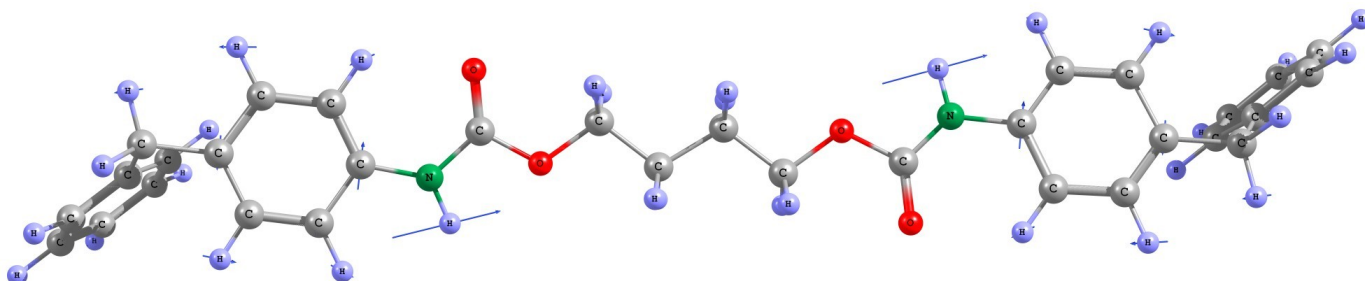


Abb. 5.1.19 Charakteristische Schwingungen für die Absorptionsbande bei  $1594\text{ cm}^{-1}$  (Urethan-Modellverbindung)

Im Falle der niedermolekularen Harnstoffverbindung kann man die NH-Funktionalitäten in aliphatisch und aromatisch benachbarte Gruppen unterscheiden. Der Wellenzahlbereich von  $1600\text{ cm}^{-1}$  -  $1520\text{ cm}^{-1}$  umfasst das Absorptionsgebiet der  $\delta(\text{NH})$ -Deformationsschwingungen der aromatisch benachbarten NH-Funktionalitäten (Abb. 5.1.20, 5.1.21).

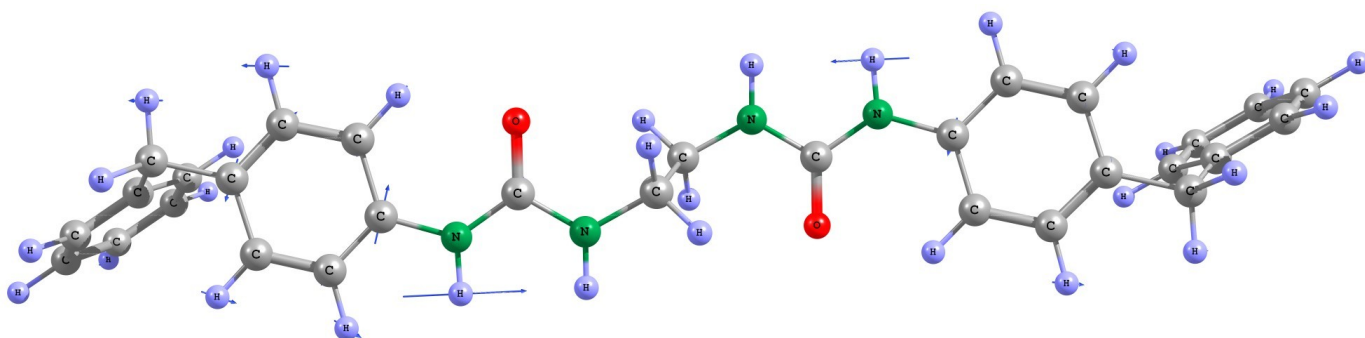


Abb. 5.1.20 Charakteristische Schwingungen für die Absorptionsbande bei  $1592\text{ cm}^{-1}$  (Harnstoff-Modellverbindung)

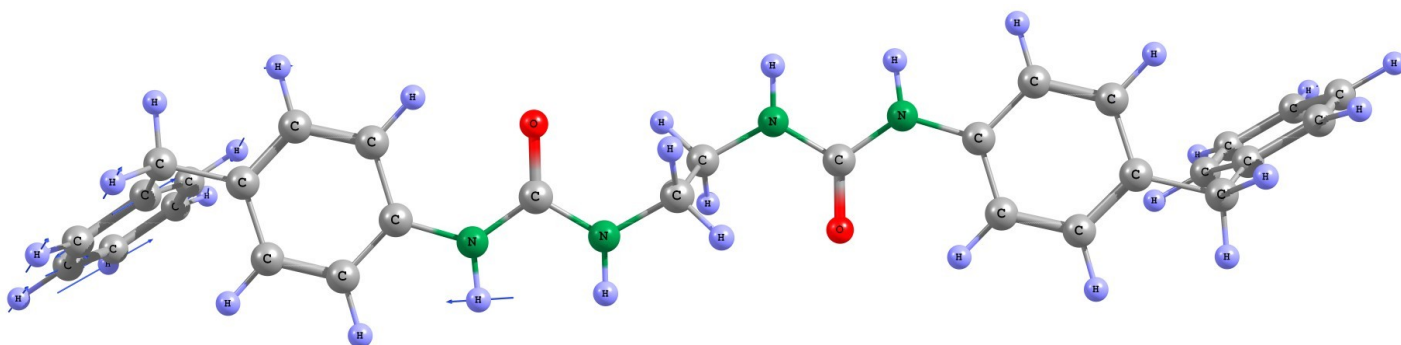


Abb. 5.1.21 Charakteristische Schwingungen für die Absorptionsbande bei 1576  $\text{cm}^{-1}$  (Harnstoff-Modellverbindung)

Ab ca. 1522  $\text{cm}^{-1}$  treten dann die Absorptionen auf, die auf die  $\delta(\text{NH})$ -Deformationsschwingungen sowohl der aromatisch als auch der aliphatisch benachbarten NH-Gruppen zurückzuführen sind (Abb. 5.1.22, 5.1.23).

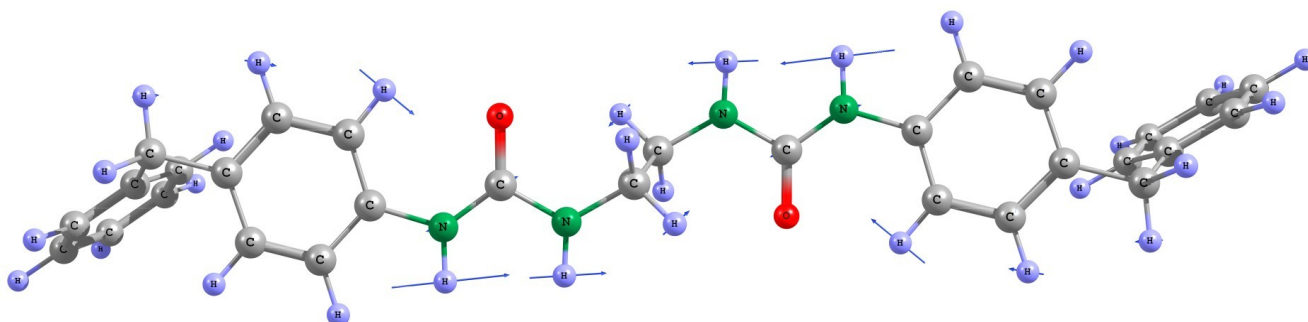


Abb. 5.1.22 Charakteristische Schwingungen für die Absorptionsbande bei 1521  $\text{cm}^{-1}$  (Harnstoff-Modellverbindung)

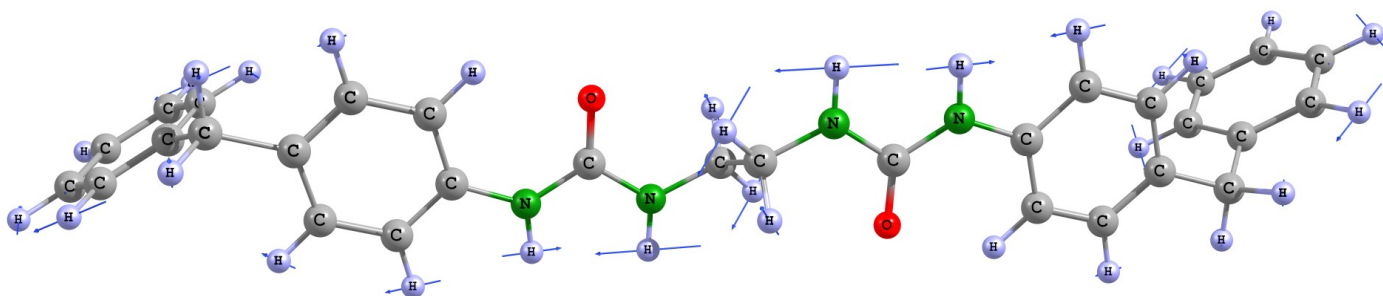
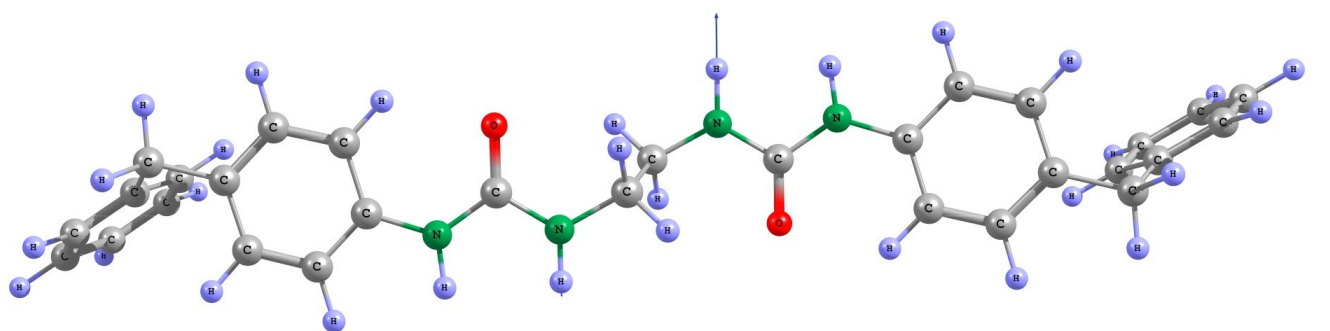


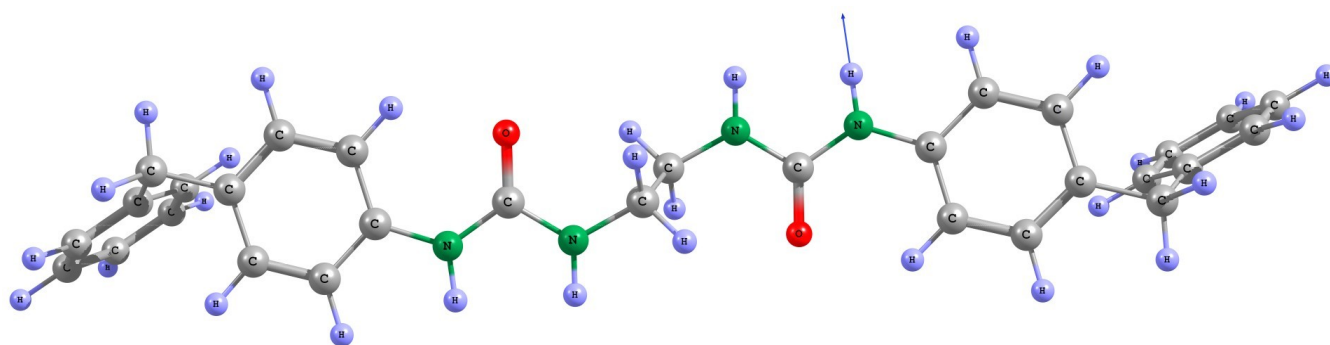
Abb. 5.1.23 Charakteristische Schwingungen für die Absorptionsbande bei 1494  $\text{cm}^{-1}$  (Harnstoff-Modellverbindung)



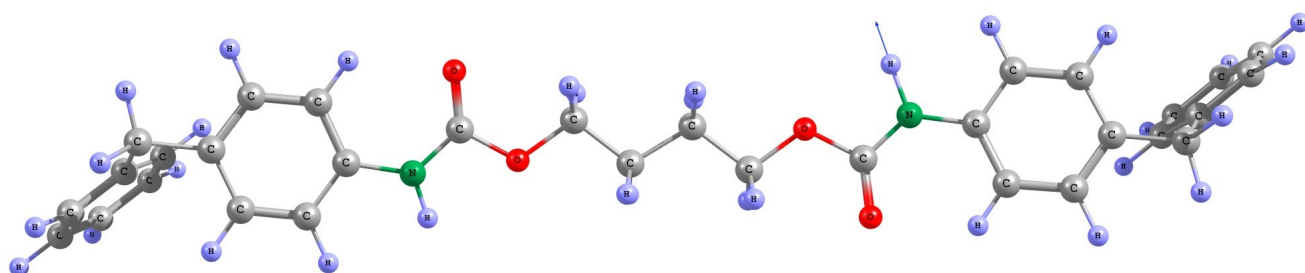
Die  $\nu(\text{NH})$ -Valenzschwingung zeigt ebenfalls Unterschiede für aliphatisch und aromatisch benachbarte NH-Gruppen. Die DFT-Rechnungen ergaben dabei für die aliphatisch benachbarte NH-Funktionalität eine um etwa  $30\text{ cm}^{-1}$  höhere Wellenzahl. Dagegen beobachtet man im Falle der Urethan-Modellverbindung nur eine Absorption für  $\nu(\text{NH})$ -Valenzschwingung. In der Abb. 5.1.24 sind diese berechneten Schwingungsbewegungen dargestellt.



a)



b)



c)

Abb. 5.1.24  $\nu(\text{NH})$ -Valenzschwingung der a) aliphatisch und b) aromatisch benachbarten Harnstoff-NH-Gruppen sowie c) der Urethan-NH-Gruppen

Die Amid II-Absorptionsbande bei  $1529\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5.1.25) charakterisiert im wesentlichen eine Wechselwirkung der  $\delta(\text{NH})$ -Deformationsschwingung mit der  $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingungen von Urethan.

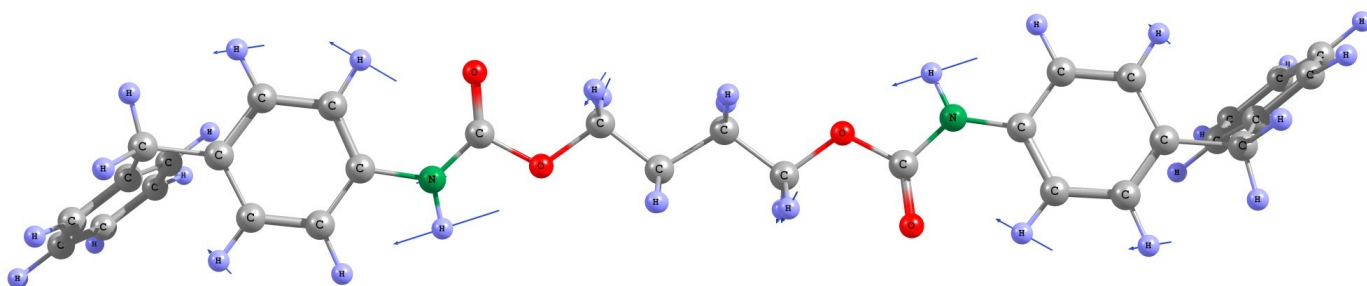


Abb. 5.1.25 Charakteristische Schwingungen für die Absorptionsbande bei  $1529\text{ cm}^{-1}$  (Urethan-Modellverbindung)

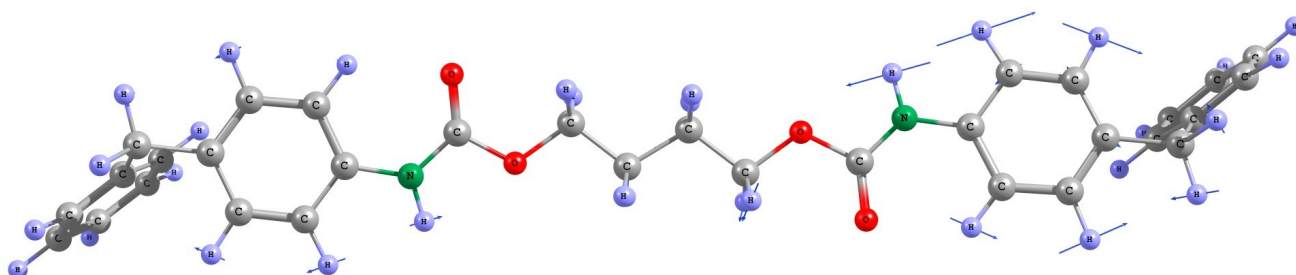


Abb. 5.1.26 Charakteristische Schwingungen für die Absorptionsbande bei  $1514\text{ cm}^{-1}$  (Urethan-Modellverbindung)

Die Abb. 5.1.26 zeigt die berechneten Schwingungsbewegungen für die Absorptionsbande bei etwa  $1514\text{ cm}^{-1}$ , die einer  $\delta(\text{NH}) + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$  - gekoppelten Schwingung zugeordnet wurde. Die Ergebnisse der experimentellen und theoretischen Untersuchungen zur Schwingungsanalyse der undeuterten niedermolekularen Modellverbindungen sind in der Tab. 5.1.5 zusammengefasst.

Tab. 5.1.5 Bandenzuordnung für die niedermolekularen Harnstoff- und Urethan-Modellverbindungen

Harnstoff		Urethan	
Wellenzahlbereich in [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung	Wellenzahlbereich in [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung
3321	$\nu(\text{NH})_{\text{ar, al}}$	3334	$\nu(\text{NH})$
1636	Amid I $\nu(\text{C}=\text{O})$	1697	Amid I $\nu(\text{C}=\text{O})$
1608	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$	1615	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$
1591	$\delta(\text{NH})_{\text{ar}}$	1594	$\delta(\text{NH})$
1576	$\delta(\text{NH})_{\text{ar}} + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$		
1521	Amid II $\delta(\text{NH})_{\text{ar, al}} + \nu(\text{CN})$	1529	Amid II $\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$
		1514	$\delta(\text{NH}) + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$

Die Versuche, die Modellverbindungen an den NH-Protonen zu deuterieren, blieben ohne Erfolg. Wie auch erwartet wurde, sind in dem kristallinen Zustand der niedermolekularen Harnstoff- und Urethanverbindungen keine zugänglichen NH-Bereiche vorhanden.

Bei den theoretischen DFT-Berechnungen wurden NH- gegen ND-Gruppen ausgetauscht. Die Zuordnung der charakteristischen Banden für die deuterierten Modellverbindungen und anschließend für das PESUU Polymer wurde anhand der berechneten Spektren unter Berücksichtigung der Frequenzverschiebungen durchgeführt. Die in den folgenden Abbildungen erwähnten Wellenzahlpositionen beziehen sich auf die Frequenzlage der Polymerspektren.

Die Absorptionsbanden von Funktionalitäten, die keine NH-Gruppen enthalten, wurden vom Deuteriumaustausch nicht beeinflusst. Das sind die Banden der Harnstoff- bei  $1636 \text{ cm}^{-1}$  und Urethan-Carbonylfunktionalitäten bei  $1697 \text{ cm}^{-1}$  sowie der  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$  - Valenzschwingung bei  $1608 \text{ cm}^{-1}$  von Harnstoff und der  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$  - Valenzschwingung bei  $1615 \text{ cm}^{-1}$  von Urethan. Die Abb. 5.1.27 - 5.1.30 zeigen die Simulationen der Schwingungsbewegungen dieser Absorptionsbanden.

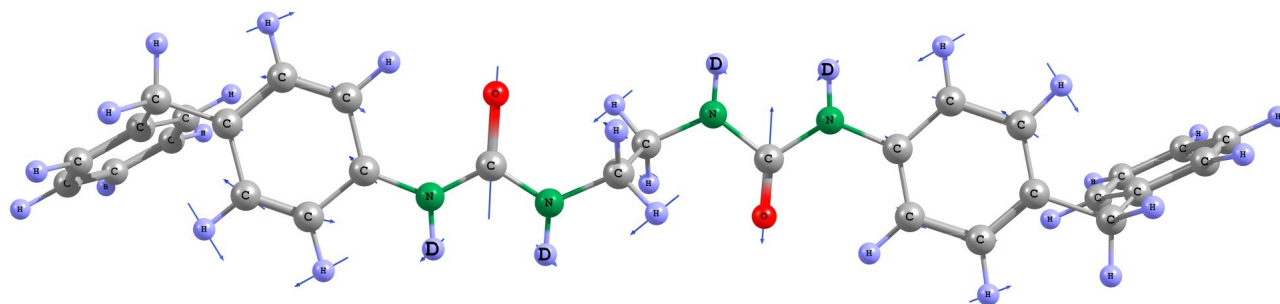


Abb. 5.1.27 Charakteristische Schwingungen für die Absorptionsbande bei  $1636\text{ cm}^{-1}$   
(Harnstoff-Modellverbindung NH-deutert)

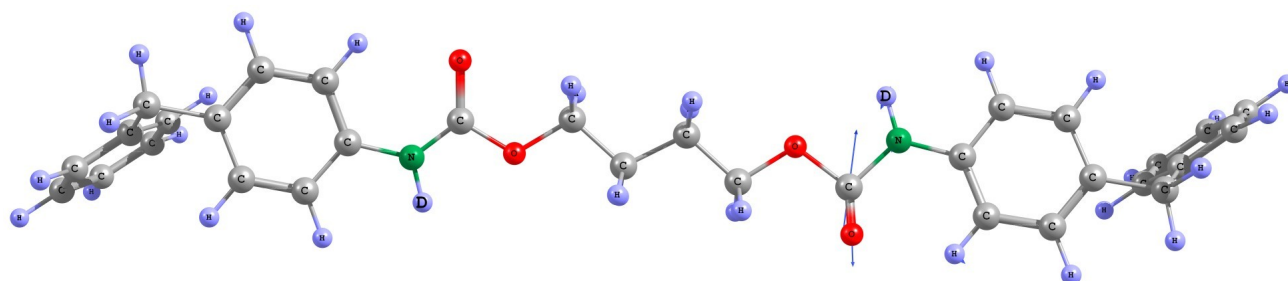


Abb. 5.1.28 Charakteristische Schwingungen für die Absorptionsbande bei  $1697\text{ cm}^{-1}$   
(Urethan-Modellverbindung NH-deutert)

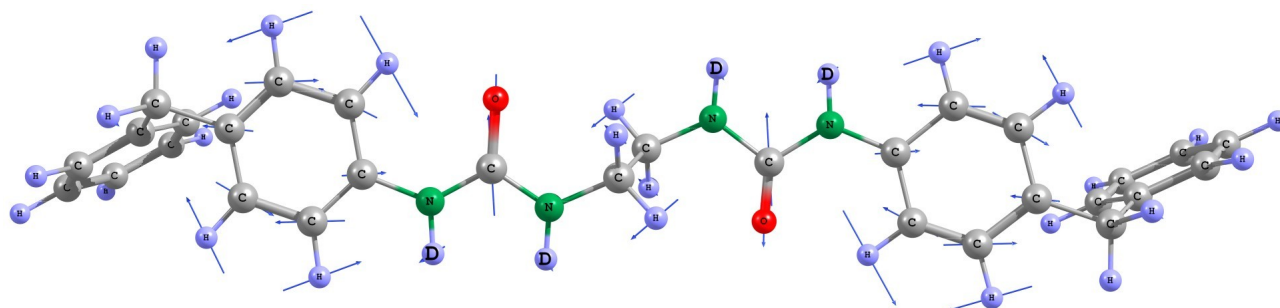


Abb. 5.1.29 Charakteristische Schwingungen für die Absorptionsbande bei  $1608\text{ cm}^{-1}$   
(Harnstoff-Modellverbindung NH-deutert)

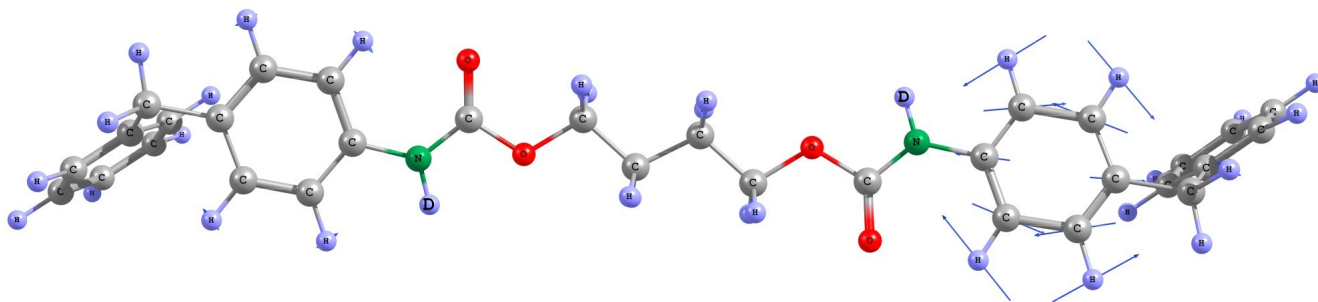


Abb. 5.1.30 Charakteristische Schwingungen für die Absorptionsbande bei  $1615\text{ cm}^{-1}$  (Urethan-Modellverbindung NH-deutertiert)

Während die Banden, an denen die NH-Schwingungen beteiligt sind verschwinden, wenn das Wasserstoffatom durch Deuterium substituiert wird, erscheinen neue ND-Absorptionsbanden, die nach kleineren Wellenzahlen verschoben werden.

Da für die theoretischen Berechnungen ein vollständiger Austausch der NH-Protonen angenommen wurde, fehlen in den berechneten Spektren die Absorptionsbanden bei  $1592\text{ cm}^{-1}$  von Harnstoff und bei  $1594\text{ cm}^{-1}$  von Urethan, die den  $\delta(\text{NH})_{\text{ar}}$ - bzw.  $\delta(\text{NH})$ -Deformationsschwingungen zugeordnet werden. Im PESUU Polymer werden bevorzugt die nicht assoziierten oder schwach assoziierten NH-Gruppen der Urethan-Funktionalitäten ausgetauscht, so dass die verbleibende  $\delta(\text{NH})$ -Absorptionsbande bei  $1592\text{ cm}^{-1}$  die nicht zugänglichen NH-Bereiche des Harnstoffes in den Hartsegmenten beschreibt (Abb. 5.1.10b).

Die berechneten Schwingungsbewegungen der Absorptionsbande der  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}} + \delta(\text{ND})$ -gekoppelten Schwingungen von Harnstoff sind in der Abb. 5.1.31 dargestellt.

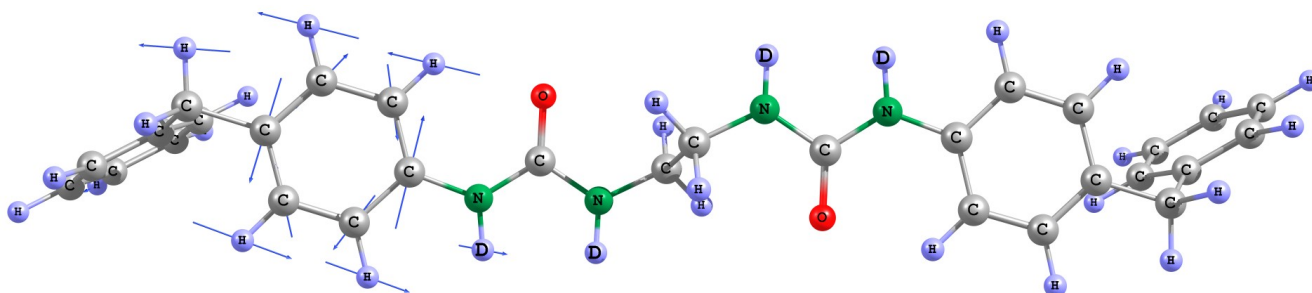


Abb. 5.1.31 Charakteristische Schwingungen für die Absorptionsbande bei  $1574\text{ cm}^{-1}$  (Harnstoff-Modellverbindung NH-deutertiert)

Die NH-Gruppen, die an den Amid II  $\delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$  ( $1529 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\delta(\text{NH}) + \nu(\text{C}=\text{C})$  ( $1514 \text{ cm}^{-1}$ ) Schwingungen von Urethan beteiligt sind, werden durch Deuterium substituiert. Dadurch erfolgt eine Entkopplung der Schwingungen und es erscheint eine neue Bande bei etwa  $1517 \text{ cm}^{-1}$ , die einer  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$  - Valenzschwingung zugeordnet wird (Abb. 5.1.32). Das Gleiche gilt für die Amid II - Kombinationsbande der Harnstoff-Modellverbindung bei  $1521 \text{ cm}^{-1}$ . Da aber Harnstoff-Hartsegmentbereiche mit geordneter, kristalliner Struktur in den untersuchten Polymeren für das Deuterierungsmittel unzugänglich sind, wird bei der Schwingungsanalyse nur der NH/ND-Austausch der Absorptionsbande bei  $1529 \text{ cm}^{-1}$  der Urethan-Modellverbindung berücksichtigt.

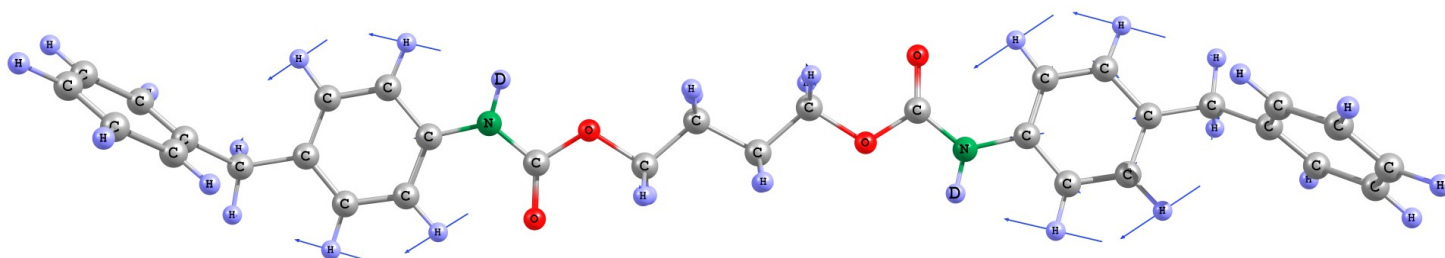


Abb. 5.1.32 Charakteristische Schwingungen für die Absorptionsbande bei  $1517 \text{ cm}^{-1}$  (Urethan-Modellverbindung NH-deutert)

Das Absorptionsgebiet ab  $1500 \text{ cm}^{-1}$  umfasst einen Bereich mit starken Schwingungskopplungen.

Die infolge der Deuterierung entstandene Absorptionsbande bei  $1442 \text{ cm}^{-1}$  wurde der  $\delta(\text{ND})$ -Deformationsschwingung in Kopplung mit  $\nu(\text{CN})$ - sowie  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$  - Valenzschwingungen zugeordnet (Abb. 5.1.33).

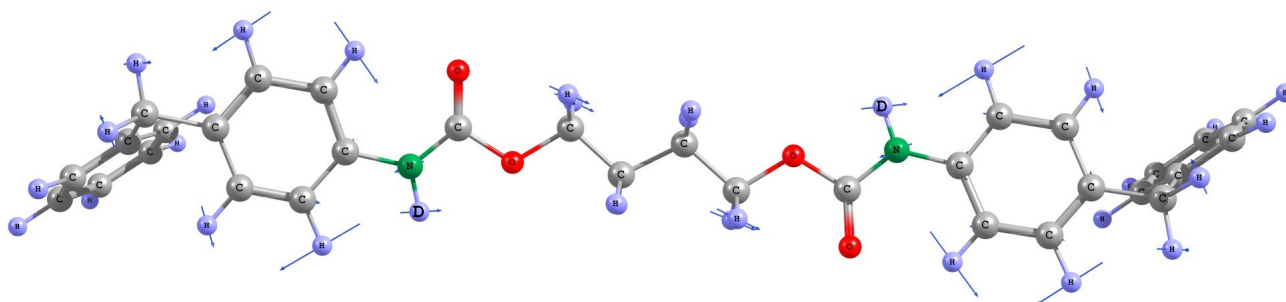


Abb. 5.1.33 Charakteristische Schwingungen für die Absorptionsbande bei  $1442 \text{ cm}^{-1}$  (Urethan-Modellverbindung NH-deutert)

Die Simulation der Schwingungsbewegungen der neue entstandenen Absorptionsbande bei  $1392\text{ cm}^{-1}$  ist in der Abb. 5.1.34 dargestellt. Diese Bande wurde als eine gekoppelte  $\delta(\text{CH}_2)_{\text{wagging-}} + \delta(\text{NH}) + \nu(\text{CN})$ -Schwingung gedeutet.

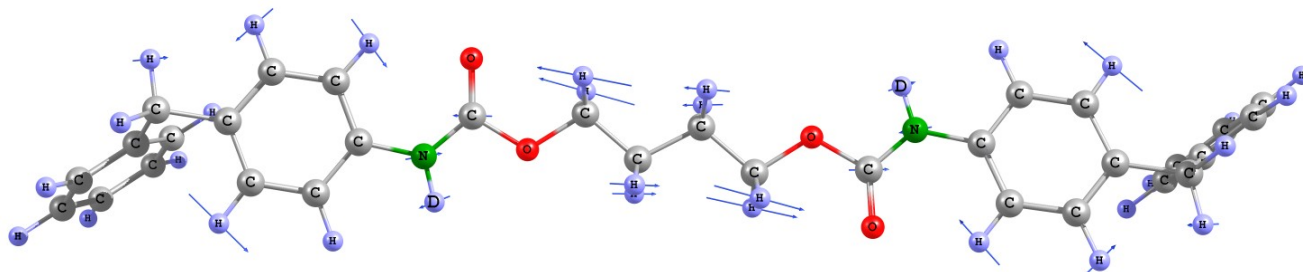


Abb. 5.1.34 Charakteristische Schwingungen für die Absorptionsbande bei  $1392\text{ cm}^{-1}$  (Urethan-Modellverbindung NH-deutert)

Tab. 5.1.6 Bandenzuordnung für das undeuterte und NH-deuterte PESUU Polymer

Zuordnung	PESUU [cm <sup>-1</sup> ]	PESUU NH-deutert [cm <sup>-1</sup> ]
$\nu(\text{NH})_{\text{frei}}$	3446	3446
$\nu(\text{NH})_{\text{ass}}$	3325	3325
$\nu(\text{ND})$		2490
Amid I <sub>ass</sub> $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{urea}}$	1636	1636
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$	1614	1614
$\delta(\text{NH})_{\text{ar urea}} / \delta(\text{NH})_{\text{urethan}}$	1593	1592
$\delta(\text{NH})_{\text{ar urea}} + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$	1577	1577
Amid II <sub>ass</sub>		
$\delta(\text{N-H})_{\text{urethan}} + \nu(\text{C-N})$	1535	1537
Amid II <sub>frei</sub>		
$\delta(\text{N-H})_{\text{urethan}} + \nu(\text{C-N})$	1526	
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$		1517
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$	1514	
$\delta(\text{ND}) + \nu(\text{CN}) + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$		1442
$\delta(\text{CH}_2)_{\text{wagging}} + \delta(\text{ND}) + \nu(\text{CN})$		1392

Die Zuordnung der charakteristischen Banden der undeuterten und NH-deuterten PESUU Polymere wurde auf Grund der Ergebnisse der theoretischen Modellrechnungen in Kombination mit den experimentellen Deuterierungsversuchen durchgeführt. In der Tab. 5.1.6 sind die charakteristische Absorptionsbanden der PESUU und PESUU (NH-deutert) Polymere zugeordnet.

Die DFT-Frequenzberechnungen an den Modellsystemen haben somit neben den NH/ND-Isotopensubstitutionsversuchen zur Analyse der Schwingungsspektren beigetragen.

#### *5.1.1d Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen*

Unter den zwischenmolekularen Kräften, die für die Eigenschaften der untersuchten Polyurethanelastomere von Bedeutung sind, spielen die Wasserstoffbrückenbindungen eine besondere Rolle.



Die intermolekularen Wechselwirkungen der Harnstoffeinheiten führen zur Bildung von Hartsegmenten. Daneben existieren Hartsegment/Weichsegment-Wechselwirkungen, wie z. B. Wasserstoffbrücken zwischen den NH-Gruppen, die als Protonendonatoren fungieren und dem Sauerstoff der C=O - Akzeptorgruppe in Polyesternern.

Die Bildung von H-Brücken-Bindungen bewirkt charakteristische Veränderungen im Schwingungsspektrum, insbesondere der Absorptionsbanden der an der H-Brücke beteiligten Atomgruppierungen.

In der Abb. 5.1.35 sind die Polarisationspektren der PESUU Probe im Ausgangszustand und bei höchster Dehnung dargestellt.

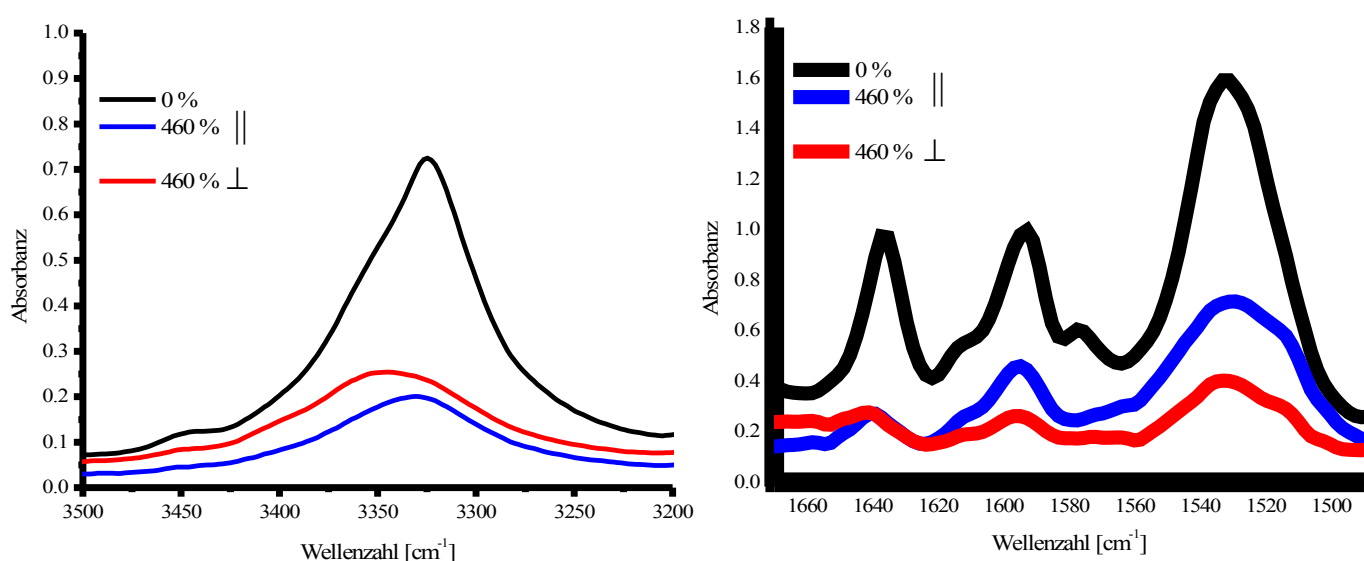


Abb. 5.1.35 Polarisationspektren der PESUU Probe bei  $T = +24^{\circ}\text{C}$  im Ausgangszustand und bei höchster Dehnung (die || /  $\perp$  Polarisationspektren der unverstreckten Probe sind identisch)

Die  $\nu(\text{NH})$ -Absorption bei  $3446\text{ cm}^{-1}$  wird freien NH-Gruppen und die Absorption bei  $3325\text{ cm}^{-1}$  über H-Brücken gebundenen NH-Gruppen der Hartsegmente zugeordnet. Die Ausbildung der H-Brückenbindungen führt zur Erniedrigung der  $\nu(\text{NH})$ -Valenzschwingungsfrequenz. Bei Raumtemperatur ist der Großteil der NH-Gruppen in Wasserstoffbrücken gebunden. Mit zunehmender Dehnung werden sie infolge der Einwirkung der Zugkraft gelockert. Die Spektren zeigen eine Verschiebung der  $\nu(\text{NH})$ -Valenzschwingung nach höheren Wellenzahlen. Die Ergebnisse des Orientierungsverhaltens der verschiedenen NH-Bereiche (Abb. 5.1.8) und der Deuteriumaustauschversuche (Abb. 5.1.10a, 5.1.12a) lassen die Schlussfolgerung zu, dass die linke Teilfläche der NH-Bande die NH-Funktionalitäten der schwachen H-Brückensysteme zwischen NH-Urethaneinheiten und den

C=O-Gruppen der Polyesterweichsegmente repräsentiert. Daher beobachtet man bei höchster Dehnung eine besonders stark ausgeprägte Verschiebung der  $\nu(\text{NH})$ -Absorption bei senkrechter Polarisation nach höheren Wellenzahlen (Abb.5.1.35). Die Absorptionsbande der Amid I  $\nu(\text{C=O})_{\text{urea}}$ -Valenzschwingung, die das Hartsegment charakterisiert, wird auch mit zunehmender Dehnung infolge der Lockerung der Wasserstoffbrückensysteme  $\text{C=O}\cdots\text{H-N}$  nach höheren Wellenzahlen verschoben.

Zur Charakterisierung der Wasserstoffbrückenbindung als Funktion der Dehnung wurden die Strukturabsorbanzverhältnisse der schwächer zur stärker gebundenen NH- sowie C=O-Funktionalitäten als Funktionen der Dehnung aufgetragen.

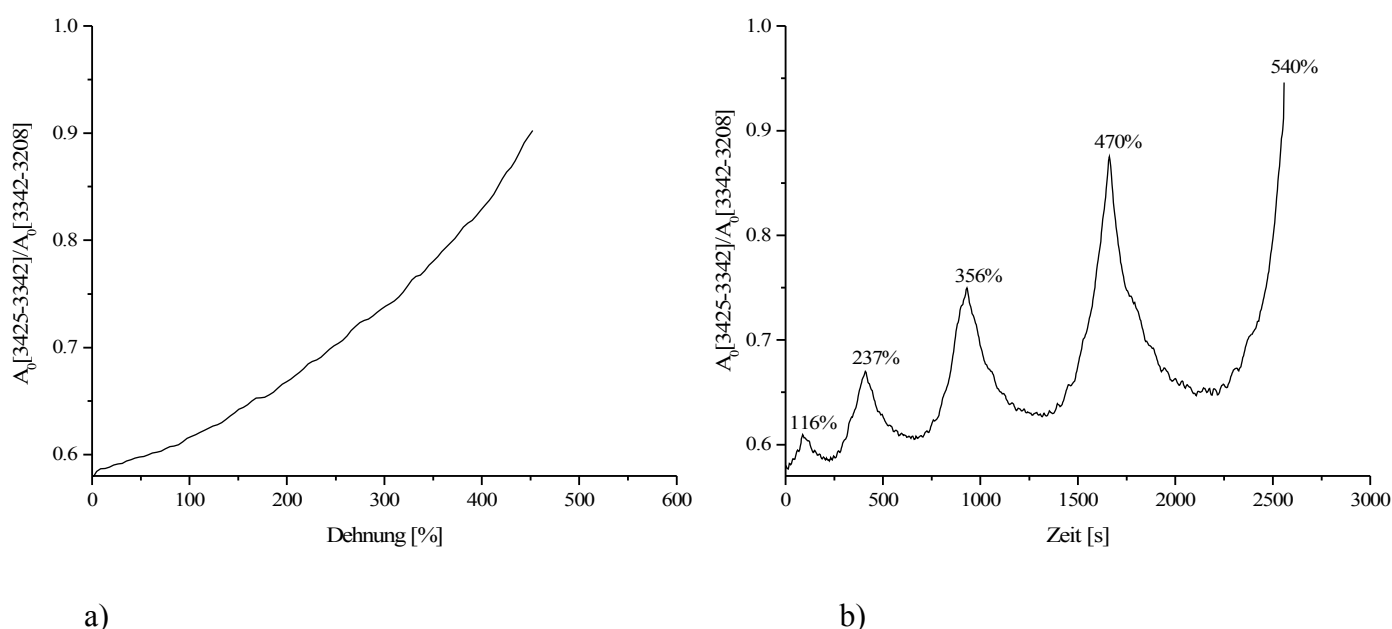


Abb. 5.1.36  $A_0 \nu(\text{NH})_{\text{schwach}}/A_0 \nu(\text{NH})_{\text{stark}}$  der PESUU Probe als Funktion der Dehnung a) bis zum Bruch und b) bei zyklischer Belastung

Da die Bindungsenergien der Wasserstoffbrückenbindungen klein im Vergleich zu den kovalenten Bindungen sind, werden sie durch die Einwirkung der äußeren Zugkraft geschwächt. Mit zunehmender Dehnung nimmt daher der Anteil der schwächer über H-Brücken gebundenen NH- und CO-Gruppen zu (Abb. 5.1.36a, 5.1.37a).

Die Belastungs-Entlastungs-Versuche zeigen (Abb. 5.1.36b, 5.1.37b), dass die H-Brücken beim Dehnen geschwächt und beim Rückstellen wieder gestärkt werden. Die Reversibilität für die Carbonyl-Funktionalität ist dabei allerdings geringer als für die NH-Gruppen. Das ist eine Folge der teilweisen Zerstörung der lamellaren Hartsegmente, die mit der Amid I  $\nu(\text{C=O})_{\text{urea}}$ -Absorption charakterisiert werden.

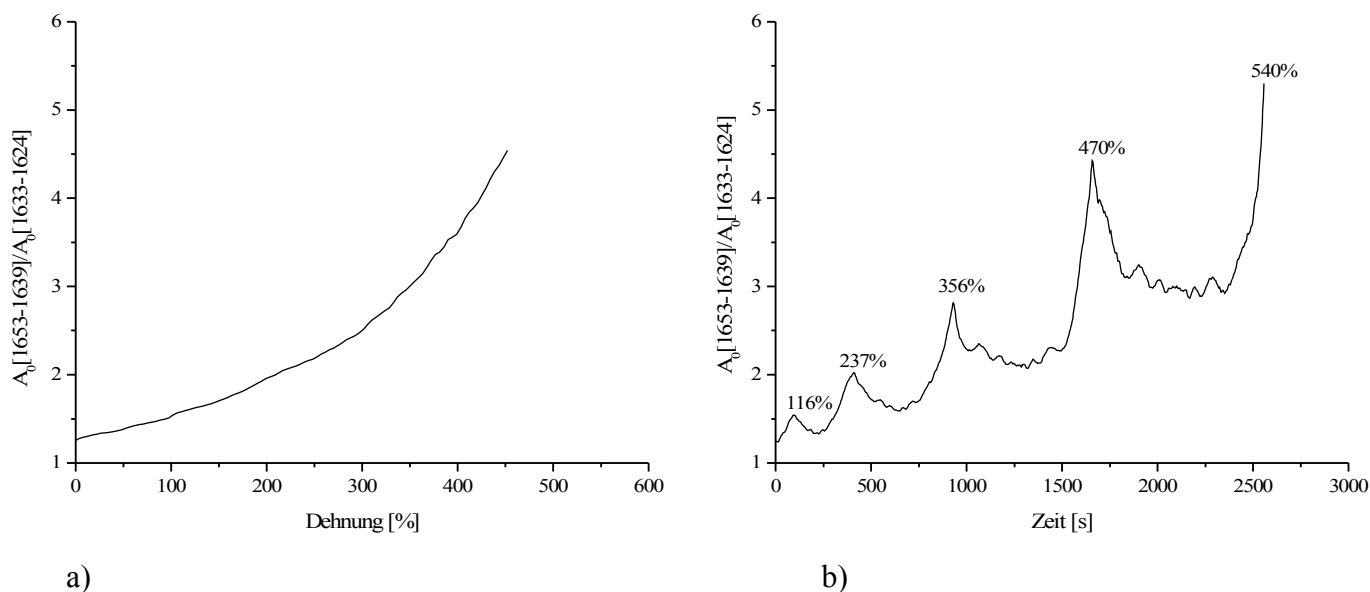


Abb. 5.1.37  $A_0$  Amid I  $\nu(\text{C=O})_{\text{urea schwach}}/A_0$  Amid I  $\nu(\text{C=O})_{\text{urea stark}}$  der PESUU Probe als Funktion der Dehnung a) bis zum Bruch und b) bei zyklischer Belastung

Im Unterschied dazu ist die NH-Funktionalität sowohl in Hartsegmenten als auch in Weichsegmenten vertreten und zeigt somit eine höhere Reversibilität.

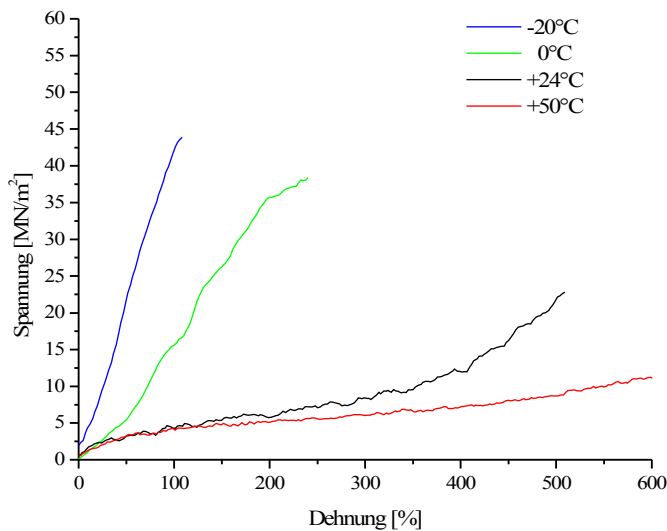
Nach mehreren Dehnungs-Entlastungszyklen nimmt der irreversible Anteil an geschwächten H-Brückensystemen zu. Die beobachtete Verminderung der Negativ-Orientierung der Amid I  $\nu(\text{C=O})_{\text{urea}}$  - Gruppe mit zunehmender Dehnung (Abb. 5.1.6b) ist ebenfalls auf diesen Effekt zurückzuführen.

## 5.1.2 Messungen bei variablen Temperaturen

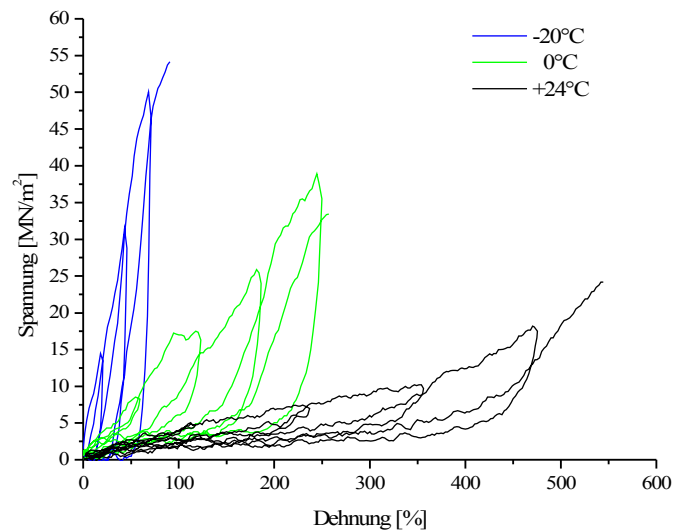
*5.1.2a Einfluss der Temperatur auf die mechanischen Eigenschaften, die Kristallisation und die Orientierung der Polymerketten sowie die Wasserstoffbrückenbindungen*

Die rheo-optischen Experimente wurden bei variablen Temperaturen durchgeführt. Die mechanischen Daten wurden aus den Zugversuchen ermittelt, bei denen die Proben bis zum Bruch sowie in Be- und Entlastungszyklen beansprucht wurden. Die Verformung bei den zyklischen Messungen erfolgte bei  $-20^{\circ}\text{C}$  in 20%, bei  $0^{\circ}\text{C}$  in 50% und bei Raumtemperatur in 100% Dehnungsintervallen.

Die repräsentativen Spannungs-Dehnungs-Diagramme und die Ausgangsspektren der untersuchten PESUU Proben bei den verschiedenen Temperaturen sind in den Abbildungen 5.1.38 und 5.1.39 dargestellt.



a)



b)

Abb. 5.1.38 Spannungs-Dehnungs-Diagramme der PESUU Probe bei variablen Temperaturen bei Dehnung a) bis zum Bruch und b) bei zyklischer Belastung

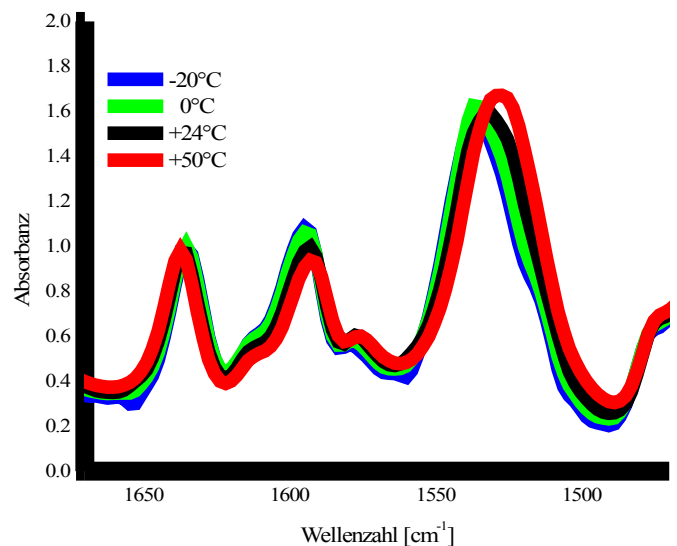
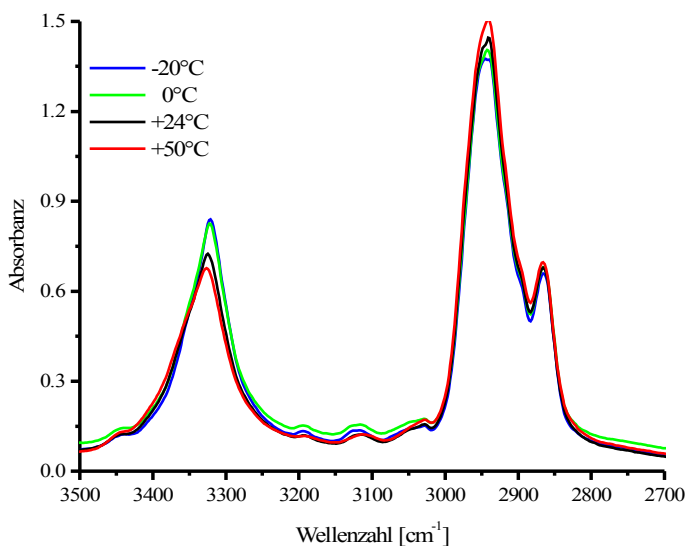


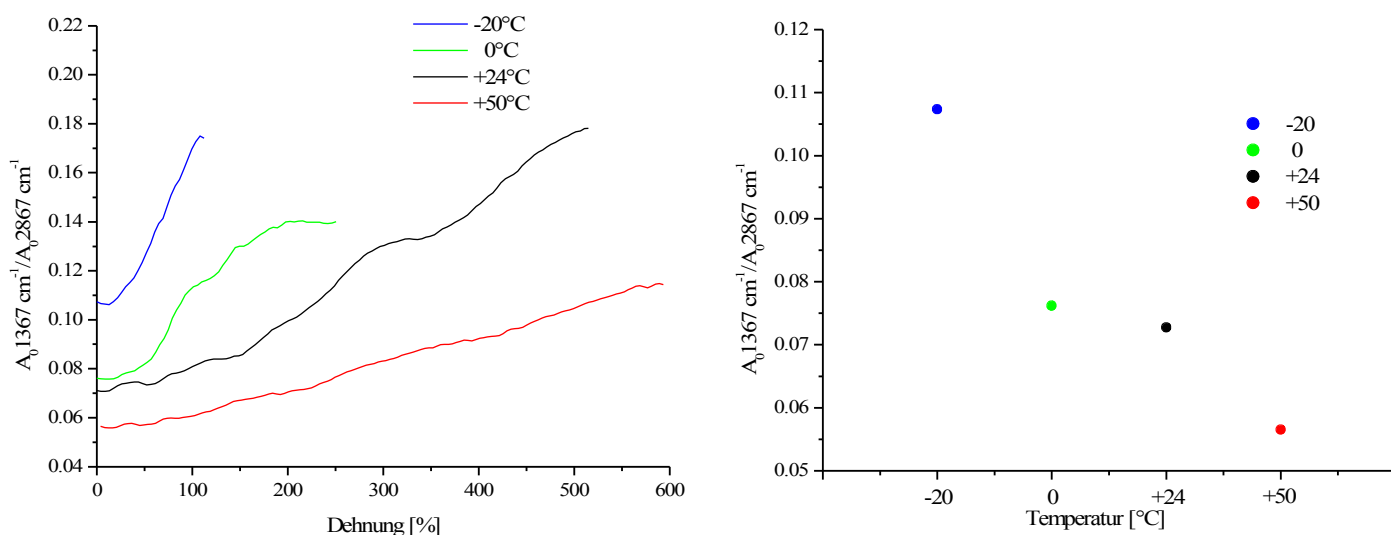
Abb. 5.1.39 Charakteristische MIR-Spektrenbereiche der PESUU Probe bei 0% Dehnung bei verschiedenen Temperaturen

In den Abbildungen 5.1.40 und 5.1.41 sind die Strukturabsorbanzverhältnisse der kristallinitätsempfindlichen Absorptionsbande der  $\omega(\text{CH}_2)$ -Deformationsschwingung zur Schichtdickenreferenzbande der  $\nu(\text{CH}_2)$ -Valenzschwingung als Funktionen der Dehnung und Temperatur dargestellt.

Die Abb. 5.1.42 - 5.1.44 zeigen die ausgewerteten Orientierungsfunktionen für die PESUU Probe als Funktion der Dehnung/Zeit bei variablen Temperaturen. Das Weichsegment wurde mit der  $\nu(\text{CH}_2)$ -Absorption, das Hartsegment mit der Amid I  $\nu(\text{C=O})_{\text{urea}}$  - Absorption charakterisiert.

Zum besseren Verständnis des Einflusses der Temperatur auf die Struktur der PESUU Probe wurden auch die Wasserstoffbrückenbindungen mit der  $\nu(\text{NH})$ -Absorption bei  $3325\text{ cm}^{-1}$  und der Amid I  $\nu(\text{C=O})_{\text{urea}}$  - Absorption bei  $1637\text{ cm}^{-1}$  bei verschiedenen Temperaturen studiert.

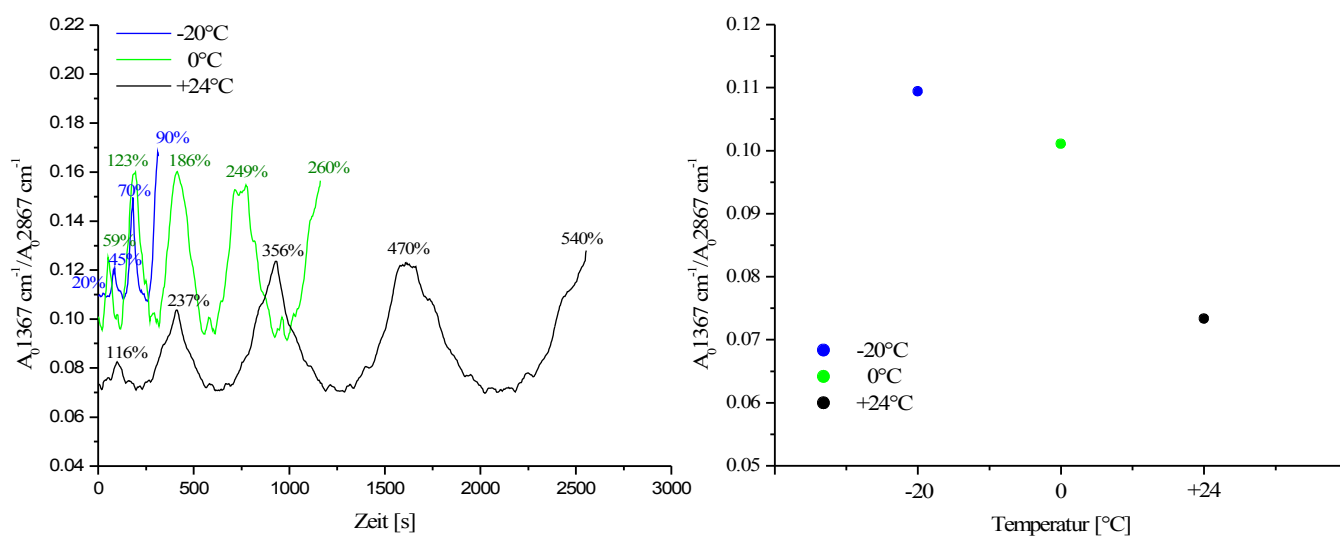
In den Abbildungen 5.1.45, 5.1.46 sowie 5.1.47 sind die Intensitätsverhältnisse der schwächer/stärker über Wasserstoffbrücken gebundenen NH- und CO-Funktionalitäten als Funktionen der Dehnung und der Temperatur aufgetragen.



a)

b)

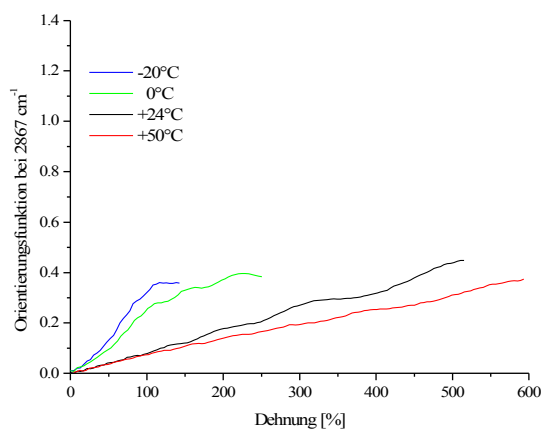
Abb. 5.1.40 Kristallisationsverhalten der PESUU Probe bei variablen Temperaturen als Funktion a) der Dehnung und b) der Temperatur im ungedehnten Zustand



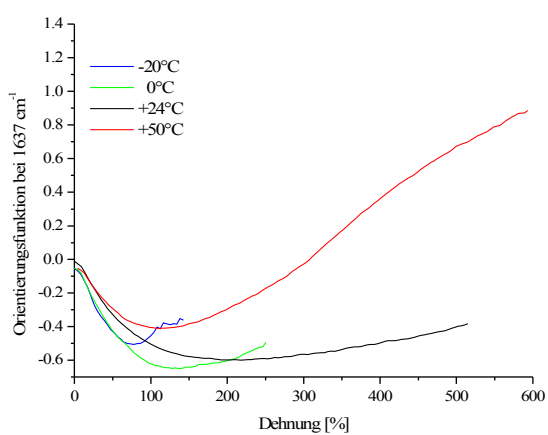
a)

b)

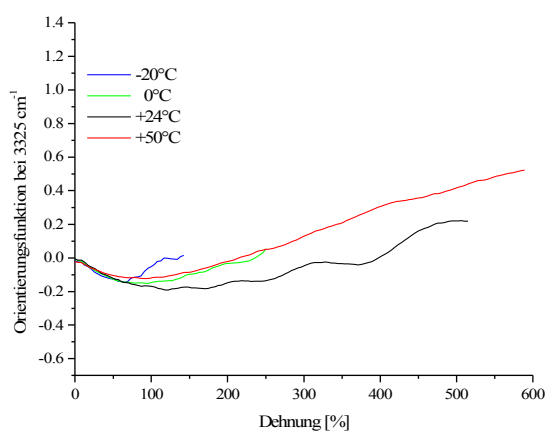
Abb. 5.1.41 Kristallisationsverhalten der PESUU Probe bei zyklischer Belastung bei variablen Temperaturen als Funktion a) der Dehnung und b) der Temperatur im ungedehnten Zustand



a)

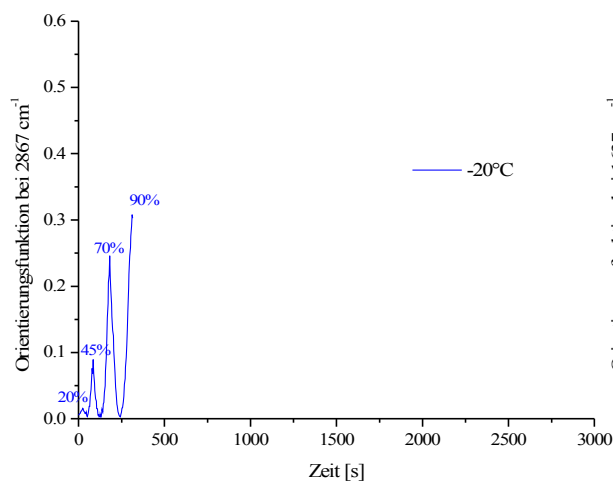


b)

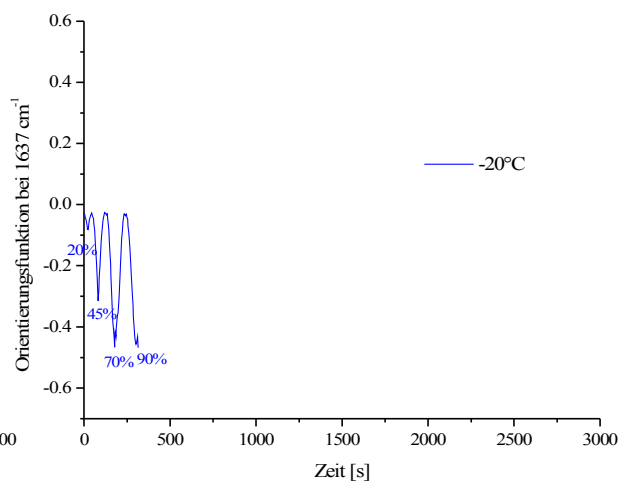


c)

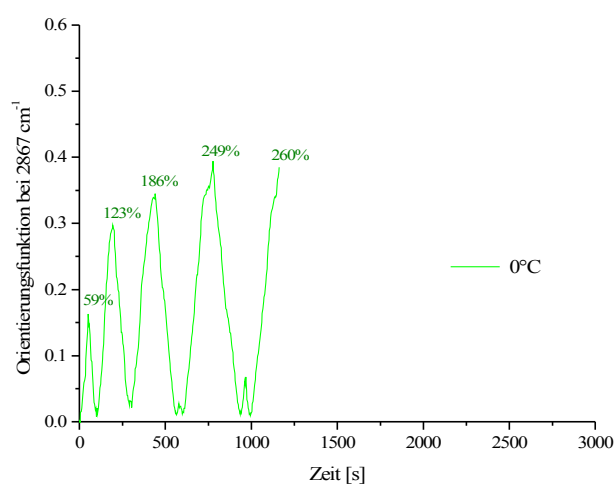
Abb. 5.1.42 Orientierungsfunktionen der a) Weichsegmente, b) Hartsegmente und c) NH-Gruppe der PESUU Probe als Funktion der Dehnung bei variablen Temperaturen



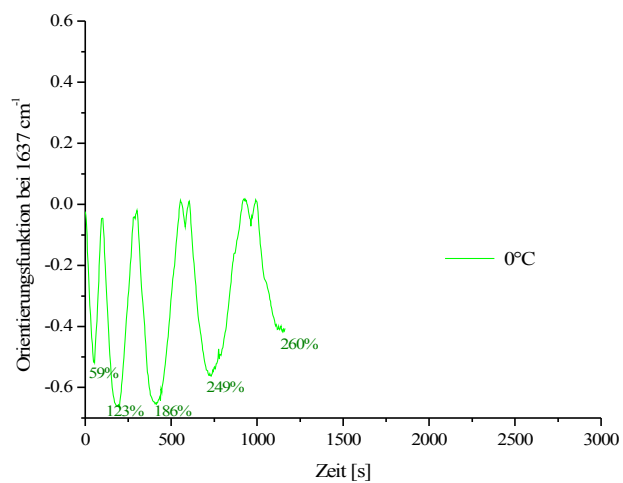
a)



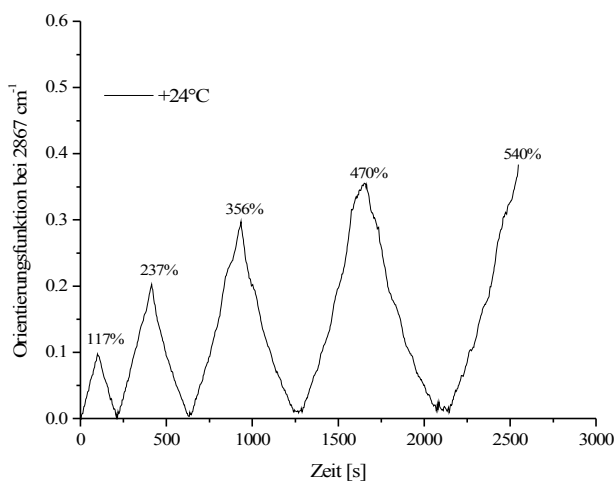
d)



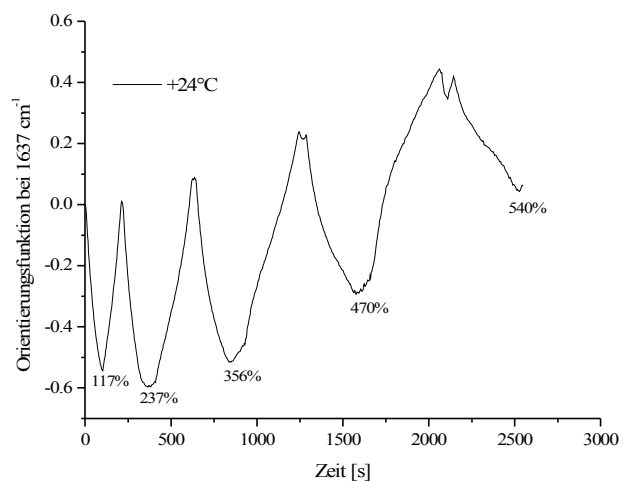
b)



e)



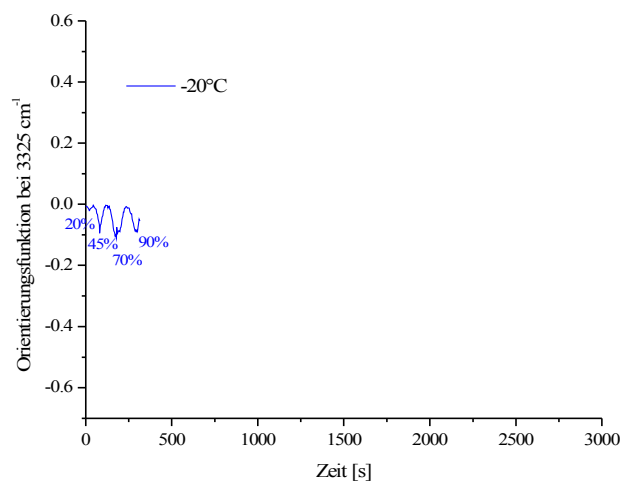
c)



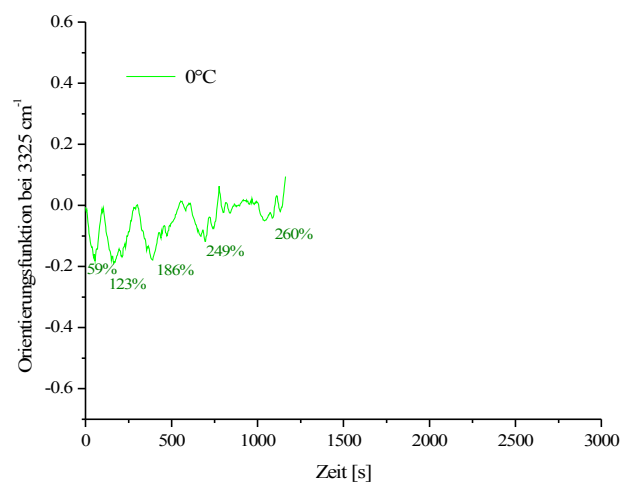
f)

Abb. 5.1.43 Orientierungsfunktionen der Weichsegmente (a/b/c) und der Hartsegmente (d/e/f) von PESUU als Funktion der Zeit bei zyklischer Belastung und bei variablen Temperaturen

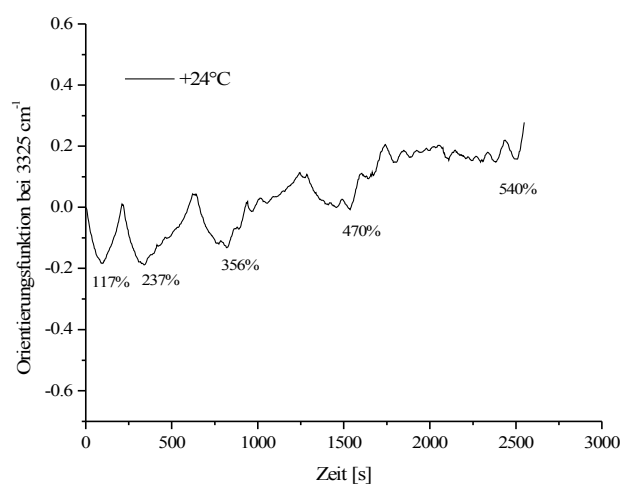




a)



b)



c)

Abb. 5.1.44 Orientierungsfunktionen der NH-Gruppe von PESUU als Funktion der Zeit bei zyklischer Belastung und bei variablen Temperaturen

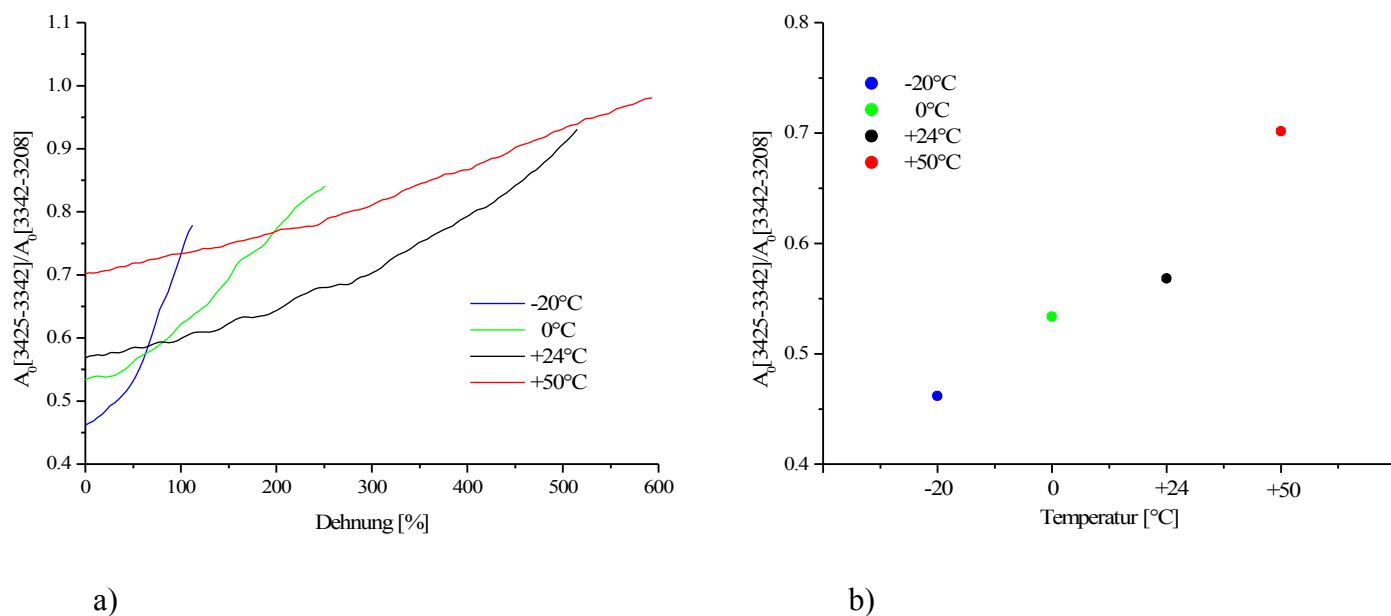


Abb. 5.1.45  $A_0 \nu(\text{NH})_{\text{schwach}}/A_0 \nu(\text{NH})_{\text{stark}}$  der PESUU Probe bei variablen Temperaturen als Funktion a) der Dehnung und b) der Temperatur im ungedehnten Zustand

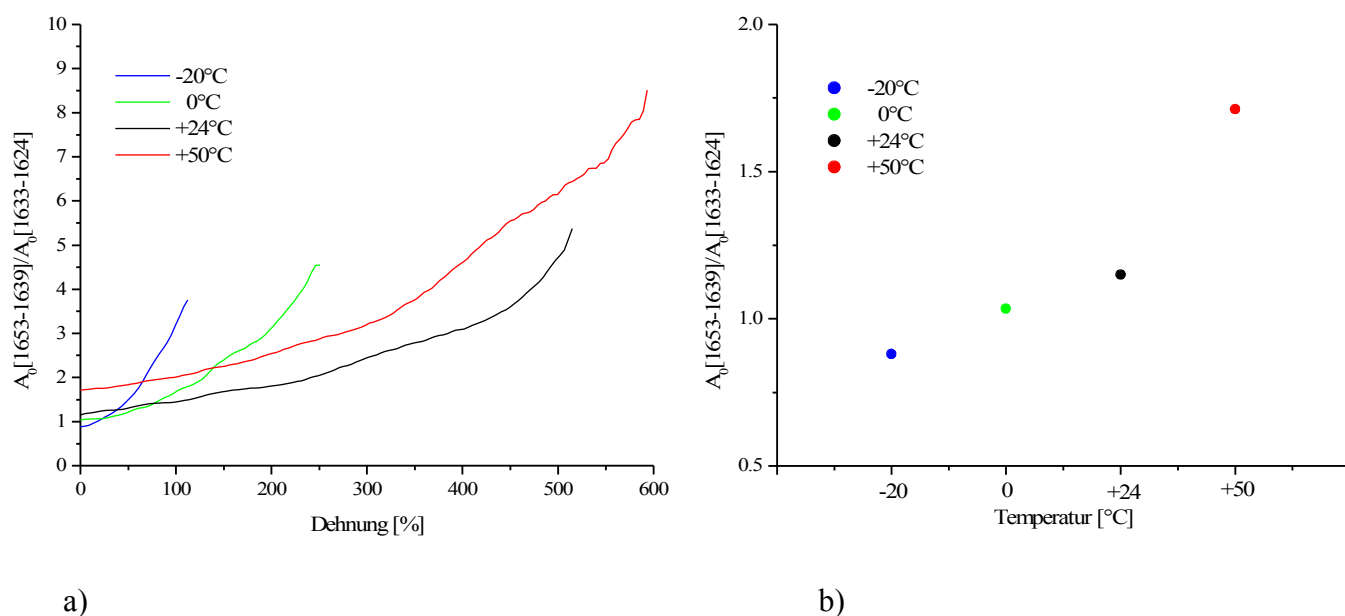


Abb. 5.1.46  $A_0 \text{ Amid I } \nu(\text{C=O})_{\text{urea schwach}}/A_0 \text{ Amid I } \nu(\text{C=O})_{\text{urea stark}}$  der PESUU Probe bei variablen Temperaturen als Funktion a) der Dehnung und b) der Temperatur im ungedehnten Zustand

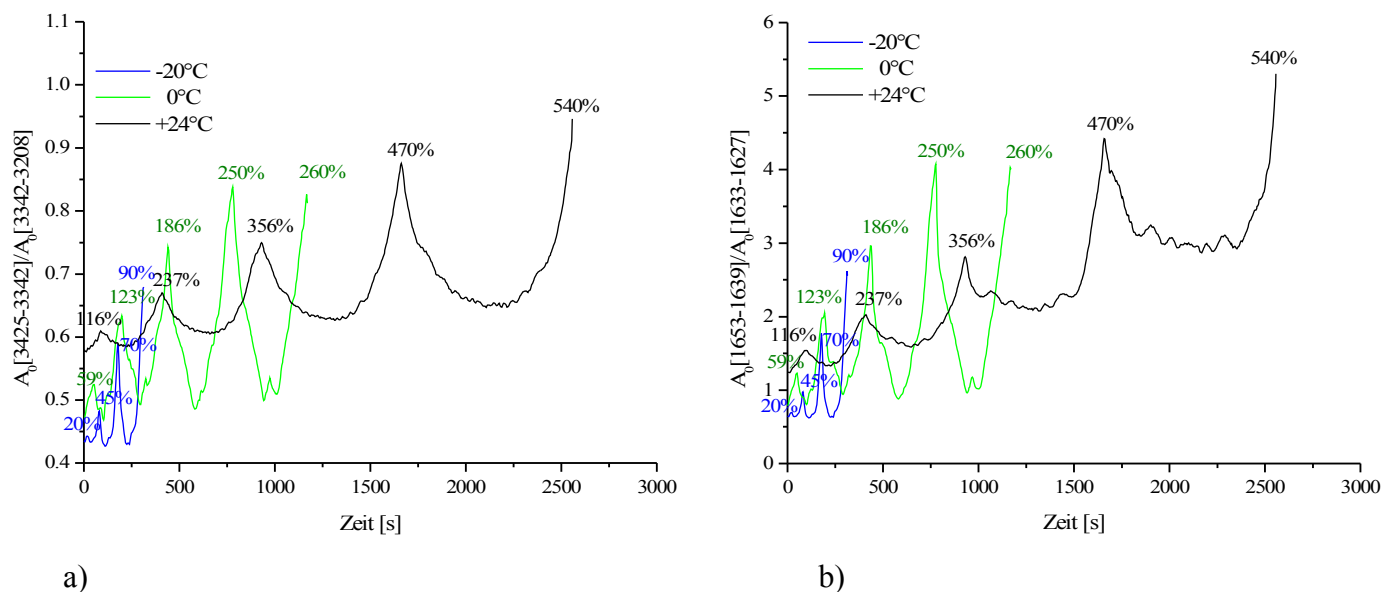


Abb. 5.1.47 a)  $A_0 \nu(\text{NH})_{\text{schwach}}/A_0 \nu(\text{NH})_{\text{stark}}$  und b)  $A_0 \text{Amid I } \nu(\text{C=O})_{\text{urea schwach}}/A_0 \text{Amid I } \nu(\text{C=O})_{\text{urea stark}}$  der PESUU Probe bei variablen Temperaturen als Funktion der Dehnung bei zyklischer Belastung

Anhand der ausgewerteten Ergebnisse, die in den Abb. 5.1.38 bis 5.1.47 dargestellt sind, werden das Verformungsverhalten, die Orientierungsvorgänge und die strukturellen Änderungen bei variablen Temperaturen diskutiert.

Die Abnahme der Temperatur führt zu einem höheren Widerstand der untersuchten PESUU Proben gegen eine Verformung durch äußere Zugkraft (Abb. 5.1.39). Das Polymer verliert seine elastischen Eigenschaften, der Elastizitätsmodul wird sehr hoch, die Dehnbarkeit dagegen klein. Eine Erniedrigung der Temperatur ist mit einer Änderung der Struktur verbunden. In erster Linie verringert sich das freie Volumen. Damit wächst die intermolekulare Wechselwirkung, und die Segmentbewegungen werden eingeschränkt. Die in der Abb. 5.1.40 dargestellten FT-MIR Spektren im Ausgangszustand bei verschiedenen Temperaturen zeigen den Einfluss der Temperatur auf das Schwingungsverhalten der PESUU Probe. Die Temperaturniedrigung bewirkt eine Verschiebung der  $\nu(\text{NH})$ -Valenzschwingung nach kleineren Wellenzahlen und eine Zunahme der Intensität infolge der Verstärkung der Wasserstoffbrückenbindungen. Die Amid I  $\nu(\text{C=O})_{\text{urea}}$ -Valenzschwingung bei  $1636 \text{ cm}^{-1}$ , die als Akzeptorgruppe der H-Brückensysteme fungiert wird gleichfalls beeinflusst. Die Verschiebung nach kleineren Wellenzahlen ist allerdings vergleichsweise gering. Durch die elektrostatische Anziehung zwischen dem positiv geladenen H-Atom der NH-Gruppe und dem freien Elektronenpaar des O-Atoms in der Protonenakzeptorgruppe kommt es zur

Bildung der  $\text{-C=O}\cdots\text{H-N}$ -Brückensysteme. Dabei wird die NH-Bindung gelockert und die Kraftkonstante  $k_{\text{NH}}$  erniedrigt. Die Protonenakzeptorgruppe erfährt eine Veränderung im Sinne der Elektronendelokalisierung. Somit wird die C=O-Doppelbindung, die eine höhere Kraftkonstante als eine NH-Einfachbindung besitzt, geringer durch die Wasserstoffbrückenbindung geschwächt.

Gleichzeitig beobachtet man Verschiebungen der Absorptionsbanden bei  $1593\text{ cm}^{-1}$ , bei  $1577\text{ cm}^{-1}$  sowie bei  $1535\text{ cm}^{-1}$  nach höheren Wellenzahlen mit abnehmender Temperatur.

Die experimentellen Beobachtungen stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der theoretischen DFT-Berechnungen (Kap. 5.1.1c). Es handelt sich dabei um Deformationsschwingungen verschiedener NH-Funktionalitäten, deren Auslenkung aus der Bindungsrichtung durch stärker werdende H-Brücken erschwert wird. Die Zuordnung der Absorptionsbanden ist in der Tab. 5.1.6 zusammengefasst.

Die Kristallisation wird sowohl durch mechanische Zugkräfte als auch durch die Temperaturabnahme begünstigt. Die Intensität der kristallinitätsempfindlichen Absorptionsbande der  $\omega(\text{CH}_2)$ -Deformationsschwingung bei  $1367\text{ cm}^{-1}$  erhöht sich sowohl mit sinkender Temperatur im ungedehnten Zustand als auch mit zunehmender Dehnung (Abb. 5.1.40, 5.1.41). Somit beeinflussen strukturelle Änderungen in Weichsegmenten, die unter Temperaturänderungen und der Einwirkung von Zugkräften stattfinden entscheidend die mechanischen Eigenschaften der PESUU Probe.

Die zyklischen Be- und Entlastungsmessungen zeigen, dass die dehnungsinduzierte Kristallisation der Weichsegmente bei allen gemessenen Temperaturen reversibel ist (Abb. 5.1.41).

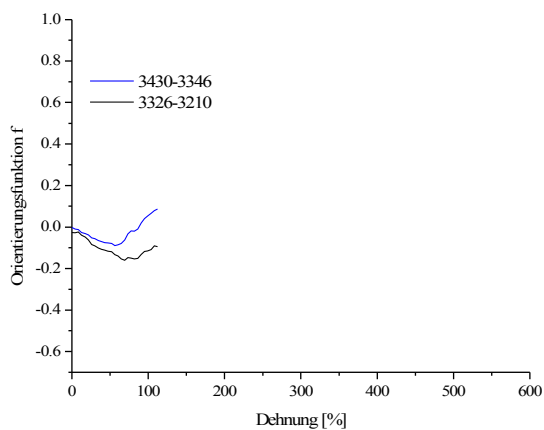
Entsprechend der Erhöhung der Zugspannung mit abnehmender Temperatur werden auch höhere Orientierungswerte der Weichsegmente erreicht (Abb. 5.1.42a, 5.1.43a, b, c).

Bei Erhöhung der Temperatur ( $T = +50^\circ\text{C}$ ) verringert sich dagegen der Orientierungsgrad der Polyesterweichsegmente infolge der zunehmenden Mobilität der Ketten. Die Ketten können sich verknäueln und damit in den wahrscheinlicheren, nichtorientierten Zustand mit höherer Entropie übergehen. Die Weichsegmentorientierung zeigt eine ansteigende Ausrichtung in die Streckrichtung während der Belastung und eine Desorientierung bei den Entlastungszyklen (Abb. 5.1.43a,b,c). Man beobachtet ein reversibles Orientierungsverhalten der Weichsegmente bei allen gemessenen Temperaturen.

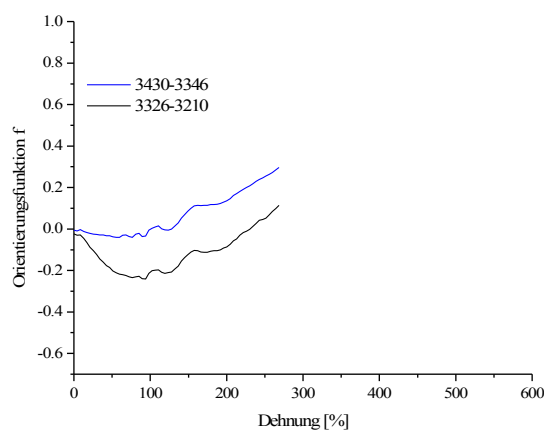
Die assoziierten Hartsegmente, die durch die Amid I  $\nu(\text{C=O})_{\text{urea}}$ -Absorption der Harnstoffgruppe charakterisiert sind, weisen eine dehnungsinduzierte Negativ-Orientierung bei allen Temperaturen auf (Abb. 5.1.42b, 5.1.43d,e,f). Die Orientierungskurven durchlaufen

ein Minimum und steigen dann mit Fortschreiten der Dehnung wieder an. Die Lage des Minimums ist von der resultierenden übermolekularen Struktur der PESUU Probe vor allem von dem Anteil der über Wasserstoffbrücken assoziierten Hartsegmente abhängig. Mit Abnahme der Temperatur verschiebt sich das Minimum der Negativ-Orientierung der Hartsegmente zu kleineren Dehnungen. Mit sinkender Temperatur erfolgt auch eine Zunahme der intermolekularen Wechselwirkungen und die Wasserstoffbrückenbindungen werden stärker. Die Abb. 5.1.45b, 5.1.46b zeigen, dass der Anteil der über H-Brücken assoziierten NH- und C=O-Gruppen im Ausgangszustand zunimmt. Da aber mit der Temperaturabnahme die PESUU Proben einen höheren Widerstand gegen eine Verformung aufweisen, werden die intermolekularen H-Brücken mit fortschreitender Dehnung durch die starken Zugkräfte geschwächt und teilweise gebrochen. Die Umorientierung der Hartsegmente bei  $-20^{\circ}\text{C}$  erfolgt entsprechend der starken Anteilerhöhung der schwächer H-gebundenen Amid I  $\nu(\text{C=O})_{\text{urea}}$ -Absorption bereits bei 80% Dehnung, gefolgt von der Umorientierung bei  $0^{\circ}\text{C}$  und bei  $+50^{\circ}\text{C}$  bei 100% Dehnung. Infolge der Zerstörung des Netzwerkes mit zunehmender Temperatur, bedingt unter anderem durch die Lockerung der Wasserstoffbrückenbindungen, die thermisch nicht stabil sind, zerfallen die ursprünglichen lamellaren Hartdomänen schneller und die resultierenden fibrillären Bruchstücke können sich mit ihren Längsrichtungen in Streckrichtung orientieren. Der Anteil der schwächer H-brückengebundenen NH- und C=O-Gruppen ist bei  $T = +50^{\circ}\text{C}$  größer als bei  $T = +24^{\circ}\text{C}$  (Abb. 5.1.45, 5.1.46). Dementsprechend beobachtet man bei Raumtemperatur ein Minimum der Negativorientierung der Hartsegmente bei ca. 200% Dehnung und eine positive Ausrichtung mit zunehmender Dehnung (Abb. 5.1.42b).

Die NH-Bande bei  $3323\text{ cm}^{-1}$  repräsentiert die in Weich- und Hartsegmenten unterschiedlich stark wasserstoffgebundenen NH-Gruppen. Somit, wie es im Kap. 5.1.1a diskutiert wurde, stellt die Orientierungsfunktion dieser Bande einen Mittelwert für die Orientierungsfunktionen aller NH-Funktionalitäten dar (Abb. 5.1.42c, 5.1.44). Die Tendenz zur Negativ-Orientierung ist dementsprechend weniger ausgeprägt als bei der Amid I  $\nu(\text{C=O})_{\text{urea}}$ -Bande, die das Hartsegment charakterisiert (Abb. 5.1.42b). Bei allen gemessenen Temperaturen liegt der berechnete Wert des Minimums im Orientierungsfaktor bei etwa -0.2. Zugleich beobachtet man die gleiche Verschiebung des Minimums der Orientierungs-Dehnungs-Kurven zu den verschiedenen Dehnungswerten bei variablen Temperaturen (Abb. 5.1.42b,c). Bei  $-20^{\circ}\text{C}$  zeigt die NH-Bande ein reversibles Orientierungsverhalten (Abb. 5.1.44a).



a)



b)

c)

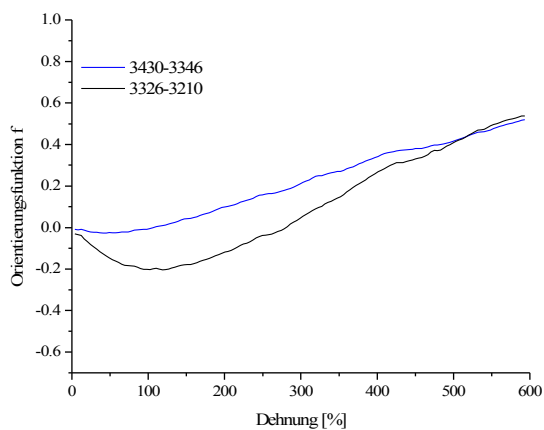


Abb. 5.1.48 Orientierungsfunktionen der verschiedenen NH-Funktionalitäten der PESUU Probe bei a)  $-20^{\circ}\text{C}$ , b)  $0^{\circ}\text{C}$  und c)  $+50^{\circ}\text{C}$  als Funktion der Dehnung

Da bei  $0^{\circ}\text{C}$  und  $+24^{\circ}\text{C}$  höhere Dehnungen erreicht werden, verschiebt sich bei fortschreitender Belastung die Orientierungsfunktion zu größeren Werten. Bei der

Rückstellung dagegen beobachtet man eine bleibende Positiv-Orientierung (Abb. 5.1.44b,c). Das ist die Folge der irreversiblen Zerstörung der lamellaren Hartsegmente.

Die durch die Harnstoff-Carbonyl-Bande charakterisierten Hartsegmente zeigen bei Raumtemperatur ein besonders ausgeprägtes irreversibles Orientierungsverhalten (Abb. 5.1.43d,e,f). Entsprechend nimmt auch nach mehreren Dehnungs-Entlastungszyklen der irreversible Anteil der H-brückengebundenen  $\text{C}=\text{O}_{\text{urea}}$ -Gruppen zu (Abb. 5.1.47b).

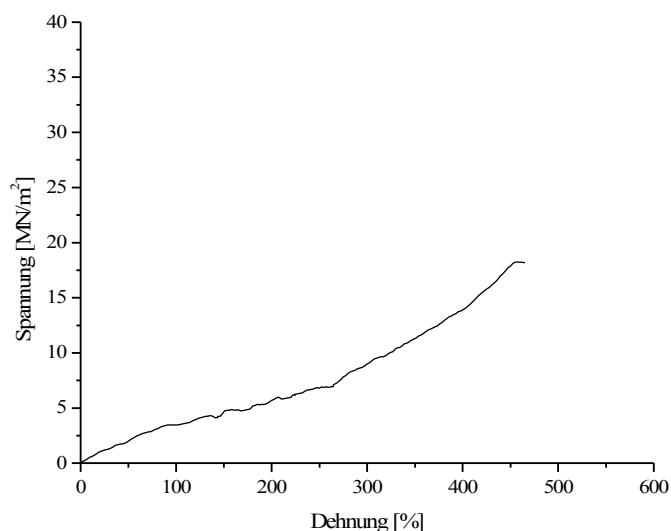
Für die NH-Funktionalitäten, deren spektroskopische Beiträge in der linken und in der rechten Teilfläche der  $\nu(\text{NH})$ -Bande lokalisiert sind, wurden die Orientierungsfunktionen bei verschiedenen Temperaturen ausgewertet und in der Abb. 5.1.48 dargestellt. Die NH-Gruppen der rechten Teilfläche zeigen bei allen Temperaturen eine für lamellenförmigen Domänen charakteristische Orientierung. Bei  $-20^\circ\text{C}$  beobachtet man keine deutliche Differenzierung zwischen den beiden NH-Teilbereichen. Mit steigender Temperatur erfolgt eine Verschiebung der Negativorientierung der aus der linken Teilfläche abgeleiteten Orientierungsfunktionen nach kleineren Negativwerten. Bei den entsprechenden NH-Gruppen handelt es sich um die vor allem in Weichsegmenten lokalisierten NH-Funktionalitäten.

## 5.2 Polyetherurethanharnstoff

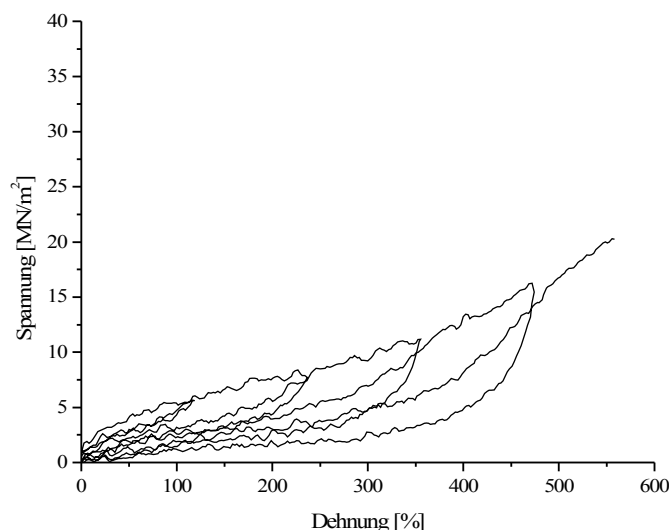
### 5.2.1 Messungen bei Raumtemperatur

### 5.2.1a Mechanische Eigenschaften, Orientierung der Polymerketten und Kristallisationsverhalten

Bei einachsiger Zugbeanspruchung wurde für die Polymerfilme des Dorlastans V800 der Zusammenhang zwischen Kraft und Weg bis zum Reißen bei Raumtemperatur ermittelt. Die aufgezeichneten Kraft-Weg-Diagramme wurden in Spannungs-Dehnungs-Diagramme umgerechnet. Die Dehnungs-Rückstellungs-Messungen wurden in 100% Schritten durchgeführt. Bei der Entlastung wurden die Klemmen bis zur Ausgangsposition ( $W = 0$ ) zurückgefahren. Die Abb. 5.2.1 zeigt repräsentative Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Polyetherurethanharnstoff (PEUU) Probe bei Raumtemperatur.



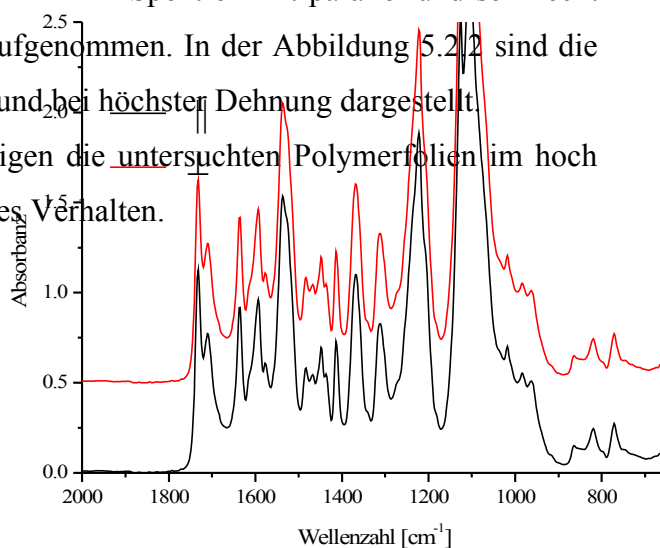
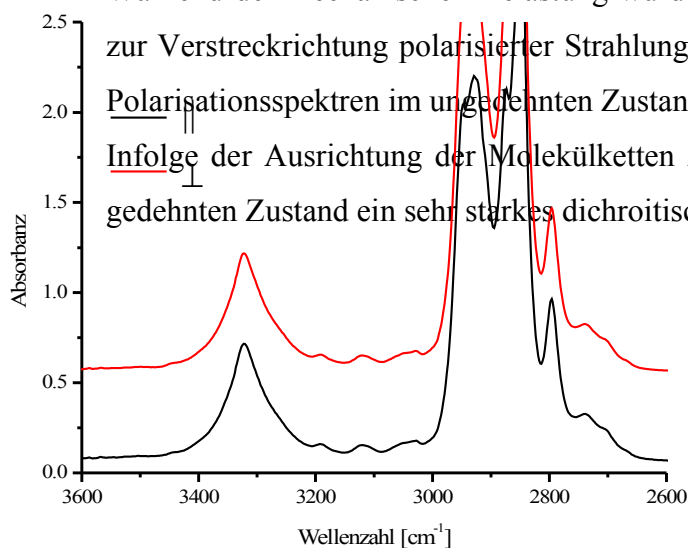
a)



b)

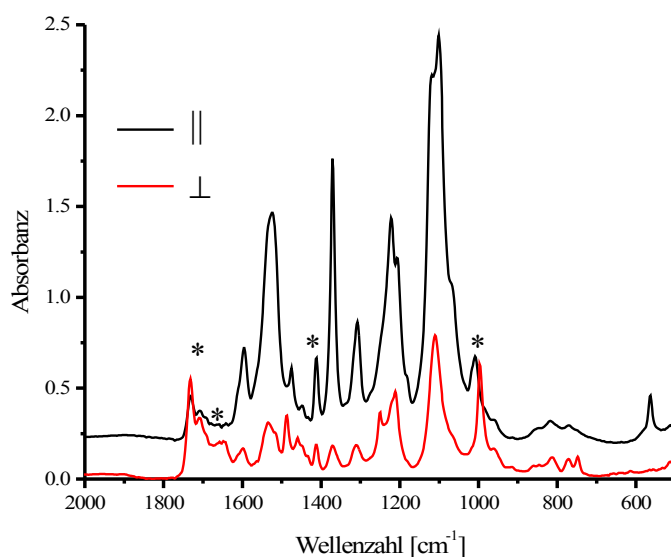
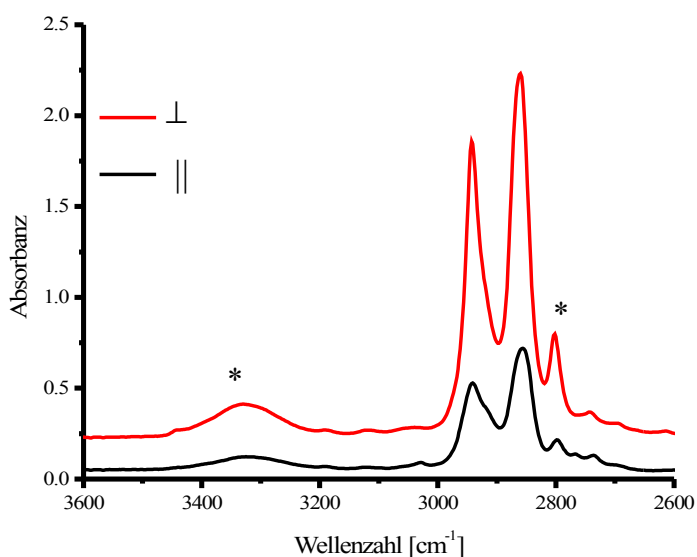
Abb. 5.2.1 Spannungs-Dehnungs-Diagramme von PEUU bei  $T = +24^\circ\text{C}$  a) bis zum Bruch und b) bei zyklischer Belastung

Während der mechanischen Belastung wurden FT-MIR Spektren mit parallel und senkrecht zur Verstreckrichtung polarisierter Strahlung aufgenommen. In der Abbildung 5.2.2 sind die Polarisationsspektren im ungedehnten Zustand und bei höchster Dehnung dargestellt. Infolge der Ausrichtung der Molekülketten zeigen die untersuchten Polymerfolien im hochgedehnten Zustand ein sehr starkes dichroitisches Verhalten.





a)



b)

Abb. 5.2.2 Polarisationspektren von PEUU bei +24°C bei a) 0% und b) 560% Dehnung

\* Absorptionsbanden, die für die Auswertung von Orientierungs- und Kristallisationsphänomenen herangezogen wurden (siehe Tab. 5.2.1)

In der Tabelle 5.2.1 sind die charakteristischen Absorptionsbanden der untersuchten Polyetherurethanharnstoffelastomere zusammengefasst.

Tabelle 5.2.1 Bandenzuordnung von Polyetherurethanharnstoff

Wellenzahlbereich in [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung	Polarisation
3446	$\nu(\text{NH})_{\text{frei}}$	$\sigma$
* 3323	$\nu(\text{NH})_{\text{ass}}$	$\sigma$
* 2795	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	$\sigma$
* 1730	Amid I <sub>frei</sub> $\nu(\text{C=O})_{\text{urethan}}$	$\sigma$
* 1710	Amid I <sub>ass</sub> $\nu(\text{C=O})_{\text{urethan}}$	$\sigma$
* 1635	Amid I $\nu(\text{C=O})_{\text{urea}}$	$\sigma$
1537	Amid II <sub>ass</sub> $\delta(\text{N-H})_{\text{urethan}} + \nu(\text{C-N})$	$\pi$
1525	Amid II <sub>frei</sub> $\delta(\text{N-H})_{\text{urethan}} + \nu(\text{C-N})$	$\pi$
1412	$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$	$\pi$
1371	$\omega(\text{CH}_2)$	$\pi$
* 997	$\nu(\text{O-C})$	$\sigma$

$\pi$ : parallel,  $\sigma$ : senkrecht

Die PEUU Proben weisen eine hohe Verformbarkeit und einen kleinen Elastizitätsmodul unter der mechanischen Belastung bei Raumtemperatur auf.

Die Spannungs-Dehnungs-Diagramme zeigen den Effekt der dehnungsinduzierten Kristallisation der Weichsegmente und der damit verbundenen Erhöhung der Zugspannung ab ca. 250% Dehnung. Infolge der damit verbundenen Erhöhung des Ordnungsgrades beobachtet man im Spektrum „kristalline“ Banden, deren Intensität mit fortschreitender Dehnung zunimmt. Durch eine Subtraktion des Strukturabsorbanzspektrums einer 450% gedehnten vom entsprechenden Spektrum einer ungedehnten PEUU Probe wurden die Absorptionsbanden bei 1371 cm<sup>-1</sup> und bei 997 cm<sup>-1</sup> akzentuiert (Abb. 5.2.3). Zur Charakterisierung der Dehnungskristallisation der PEUU Probe wurde die  $\nu(\text{O-C})$ -Valenzschwingungsbande bei 997 cm<sup>-1</sup> herangezogen.

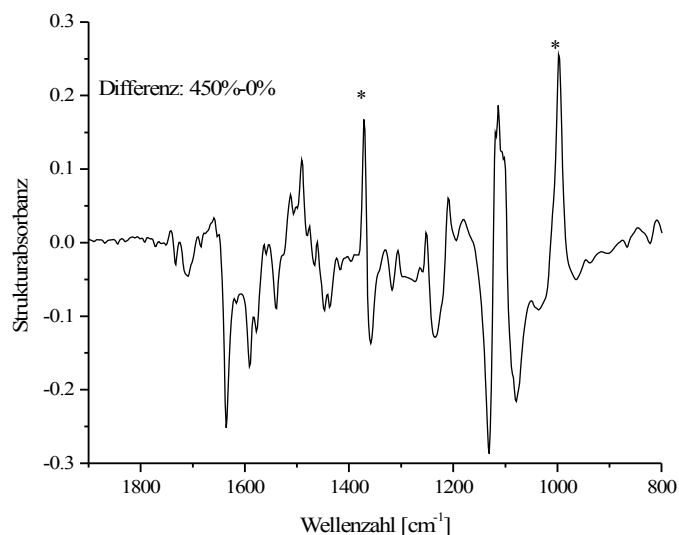
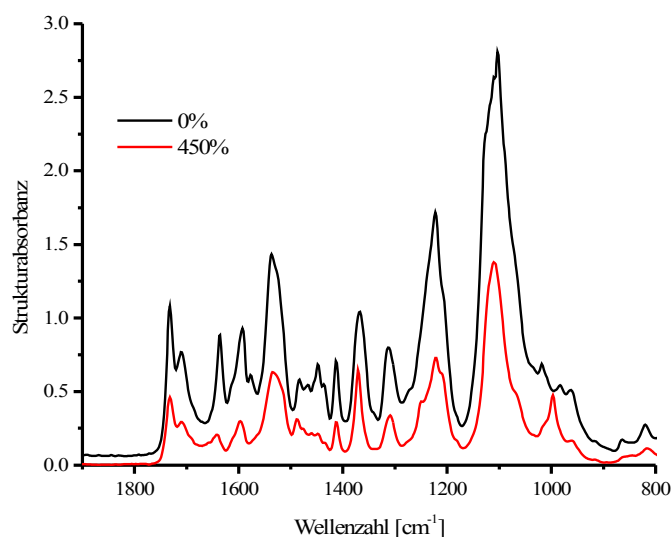


Abb. 5.2.3 Akzentuierung kristallinitätsempfindlicher Absorptionsbanden von PEUU durch Spektrensubtraktion

In der Abb. 5.2.4 ist das Intensitätsverhältnis der kristallinitätsempfindlichen Absorptionsbande gegen die Schichtdickenreferenzabsorption der  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$ -Valenzschwingungsbande bei  $1412\text{ cm}^{-1}$  als Funktion der Dehnung aufgetragen.

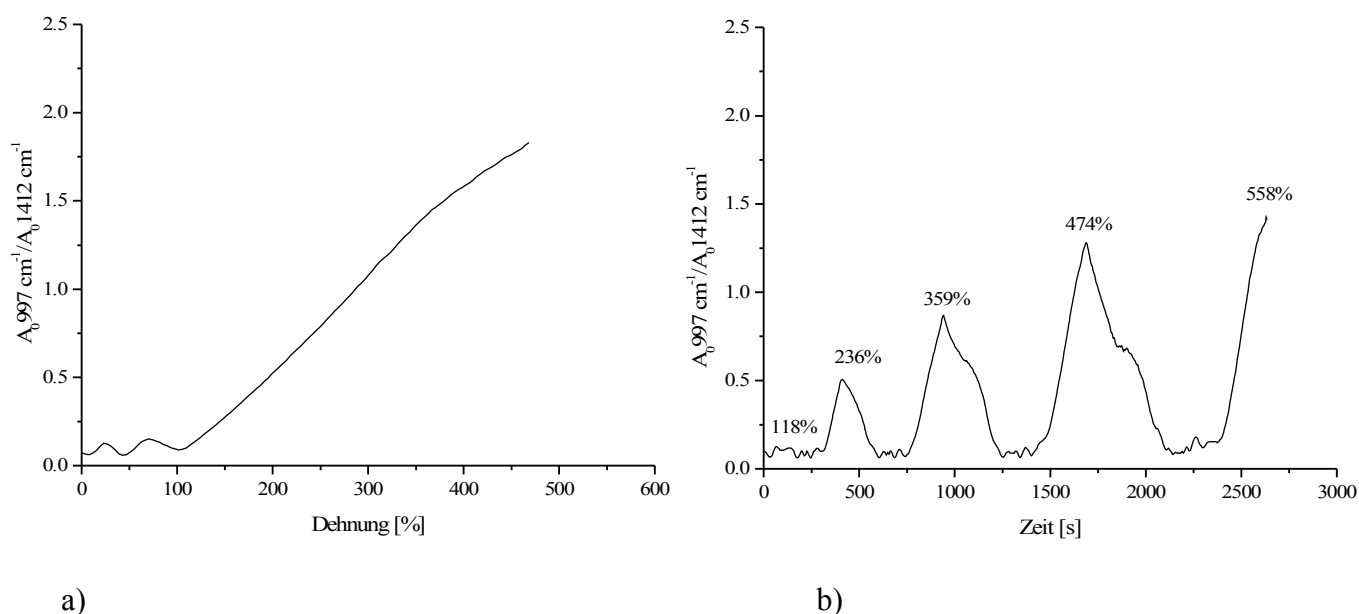


Abb. 5.2.4 Kristallisationsverhalten der PEUU Probe bei  $T = +24^\circ\text{ C}$  als Funktion der Dehnung a) bis zum Bruch, b) bei zyklischer Belastung ausgewertet über das Intensitätsverhältnis  $A_{997\text{ cm}^{-1}}/A_{1412\text{ cm}^{-1}}$

Im Vergleich zu den mechanischen Daten zeigen die spektroskopischen Messungen, dass die Zunahme der Intensität der kristallinitätsempfindlichen Absorptionsbande bei  $997\text{ cm}^{-1}$  schon ab etwa 100% Dehnung erfolgt (Abb. 5.2.4a). Im Dehnungs-Rückstellungs-Experiment weist die PEUU Probe ein reversibles Kristallinitätsverhalten auf (Abb. 5.2.4b). Die bei Rückstellung beobachtete Diskontinuität im Kristallinitätsindex  $A_{997\text{ cm}^{-1}}/A_{1412\text{ cm}^{-1}}$  ist offensichtlich auf eine Verzögerung der Kristallinitätsabnahme nach der steileren Abnahme der Spannung bei Rückstellung zurückzuführen. Mit steigender Dehnung beobachtet man eine Erhöhung des Ordnungsgrades der Weichsegmente infolge deren Ausrichtung in die

Streckrichtung. Beim Entlasten gehen die Weichsegmente in den amorphen Ausgangszustand zurück. Bei einer erneuten Dehnung zeigt dann die PEUU Probe eine schwächere Zunahme der Intensität der kristallinen Bande bei  $997\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu den Messungen bis zum Bruch. Dementsprechend ist bei zyklischer Belastung der für die dehnungsinduzierte Kristallisation charakteristische Spannungsanstieg geringer als bei Belastung bis zum Reißen (Abb. 5.2.1a, b).

Für die Charakterisierung der Weichsegmente wurde die Absorptionsbande der  $\nu(\text{CH}_2)$ -Valenzschwingung bei  $2795\text{ cm}^{-1}$  und für die Hartsegmente die Amid I  $\nu(\text{C=O})_{\text{urea}}$ -Valenzschwingungsbande bei  $1635\text{ cm}^{-1}$  verwendet.

In der Tab. 5.2.2 sind die Integrationsgrenzen und Basislinienpunkte für die Integration der charakteristischen Absorptionsbanden der Dorlastan V800 Probe aufgelistet.

Tab. 5.2.2 Integrationsgrenzen und Basislinienpunkte für die Bandenintegration

Absorptionsbande	Basislinienpunkte [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Integrationsgrenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\nu(\text{CH}_2)$	3015-2757	2815-2757
Amid I $\nu(\text{C=O})_{\text{urea}}$	1654-1623	1654-1623
$\nu(\text{NH})$	3470-3150	3400-3242
$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$	1423-1398	1423-1398
$\nu(\text{O-C})$	1030-930	1004-990

Die ausgewerteten Orientierungsfunktions-Dehnungs-Diagramme sind in der Abb. 5.2.5 dargestellt.

Die Orientierungsfunktion der Polyetherweichsegmente zeigt einen linearen Anstieg mit zunehmender Dehnung. Die Erhöhung des Ordnungsgrades der Weichsegmente durch Verformung unter Zugspannung ( $f = 0,6$  bei 400% Dehnung) begünstigt deren Kristallisation (Abb. 5.2.4a).

Wie es aus der Abb. 5.2.5b ersichtlich ist, verläuft die Polyetherweichsegmentorientierung bei zyklischer Belastung weitgehend reversibel. Zugleich beobachtet man eine schwächere Orientierung im Vergleich zu der Messung mit Dehnung bis zum Bruch und dementsprechend eine etwas weniger ausgeprägte dehnungsinduzierte Kristallisation der Weichsegmente (Abb. 5.2.4b).

Die Hartsegmente richten sich anfänglich senkrecht zur Dehnungsrichtung aus, was sich in negativen Orientierungsfunktionswerten widerspiegelt. Das Maximum der Negativ-Orientierung liegt bei ca. 150% Dehnung. Bei weiterer Dehnung beginnen die Lamellen zu

fragmentieren, wobei sich die Bruchstücke der ursprünglichen Domänen positiv orientieren. Bei maximaler Dehnung weisen die Hartsegmente eine höhere Orientierung als die Weichsegmente auf (Abb. 5.2.5a). Bei zyklischer Belastung bleiben die ursprünglichen Hartsegmentdomänen bis ca. 150% stabil. Mit fortschreitender Dehnung nimmt die negative Orientierung infolge der irreversiblen Zerstörung der Hartsegmente ab. Gleichzeitig beobachtet man eine zunehmend positive Orientierung der neugebildeten Domänen bei der Rückstellung der PEUU Probe.

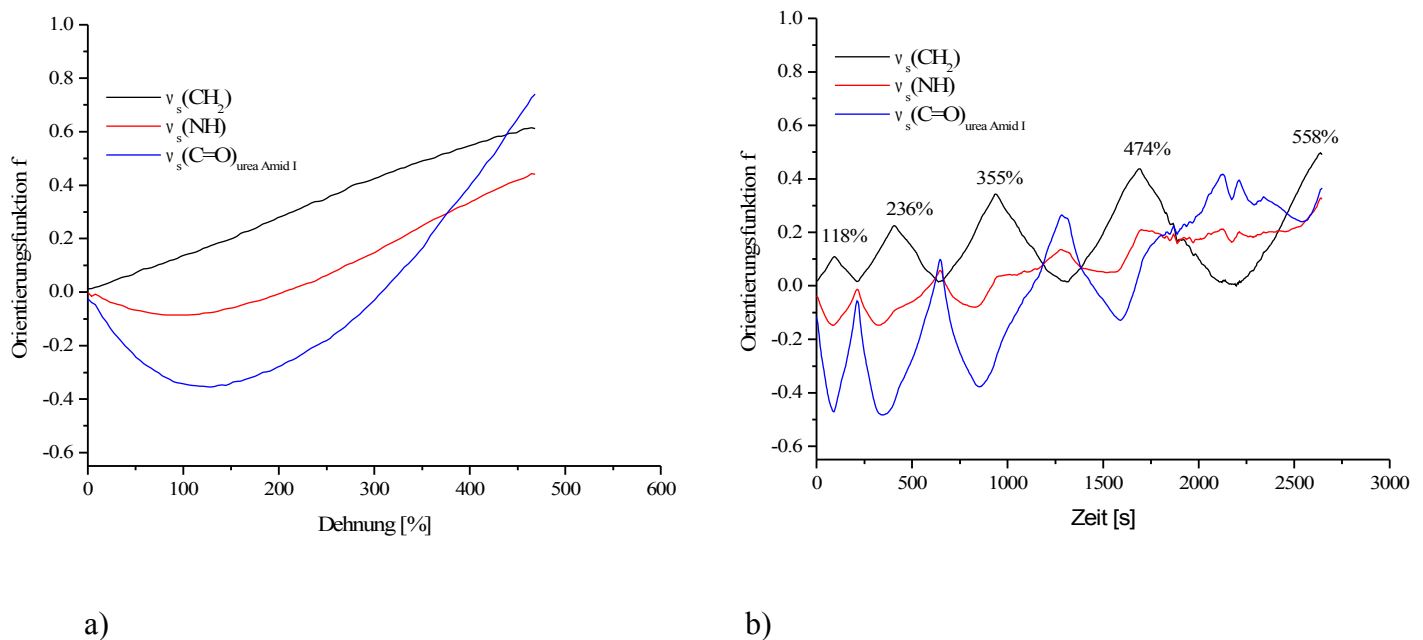
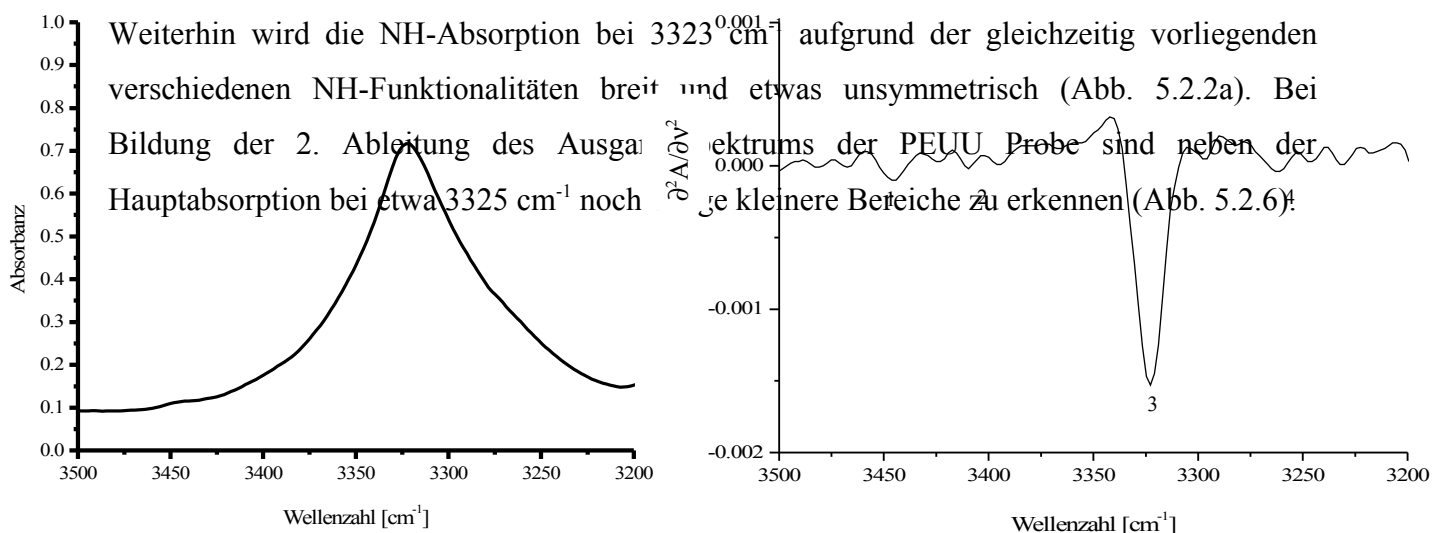


Abb. 5.2.5 Orientierungsfunktionen charakteristischer Absorptionsbanden der PEUU Probe bei  $T = +24^\circ\text{C}$  als Funktion der Dehnung a) bis zum Bruch und b) bei zyklischer Belastung

Die Absorptionsbande der  $v(\text{NH})$ -Valenzschwingung repräsentiert neben den NH-Harnstoff- und NH-Urethaneinheiten der Hartsegmentdomänen auch nicht-assoziierte NH-Gruppen. Daher ist die Negativ-Orientierung nicht so ausgeprägt wie bei der Amid I  $v(\text{C=O})_{\text{urea}}$ -Absorptionsbande.



Weiterhin wird die NH-Absorption bei  $3323\text{ cm}^{-1}$  aufgrund der gleichzeitig vorliegenden verschiedenen NH-Funktionalitäten breit und etwas unsymmetrisch (Abb. 5.2.2a). Bei Bildung der 2. Ableitung des Absorptionsspektrums der PEUU Probe sind neben der Hauptabsorption bei etwa  $3325\text{ cm}^{-1}$  noch kleinere Bereiche zu erkennen (Abb. 5.2.6).

a)

b)

Abb. 5.2.6 FT-MIR-Spektrum einer PEUU Probe im Ausgangszustand (a) und dessen 2. Ableitung (b)

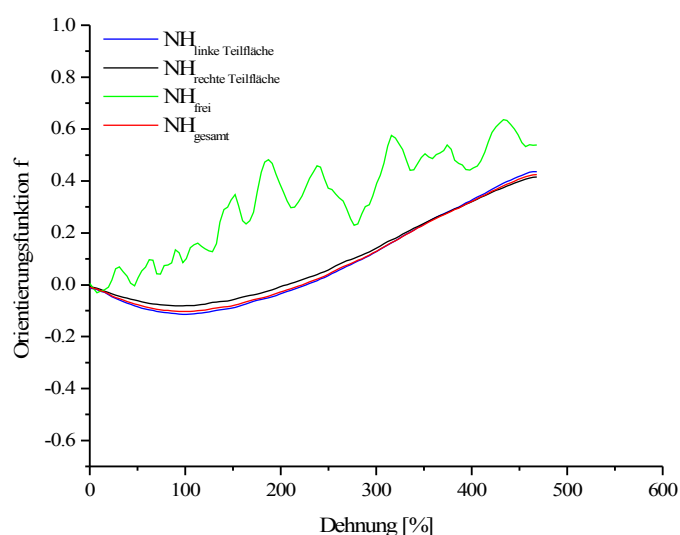
Die Absorptionsbande bei  $3445\text{ cm}^{-1}$  (1) wird einer freien und die Absorptionsbande bei  $3323\text{ cm}^{-1}$  (3) einer H-brückengebundenen NH-Valenzschwingung zugeordnet. Außerdem konnte eine Bande bei  $3261\text{ cm}^{-1}$  (4) akzentuiert werden. Die Betrachtung des Orientierungsverhaltens verschiedenen NH-Bereiche lieferte Hinweise über deren Zuordnung. In der Tab. 5.2.3 sind die Integrationsgrenzen für die Teilflächenintegration der NH-Gruppe zusammengefasst.

Die in der Abb. 5.2.7 dargestellte Orientierungsfunktion der freien NH-Bande bei  $3445\text{ cm}^{-1}$ , die in Weichsegmenten lokalisierten NH-Funktionalitäten zugeordnet werden kann, zeigt eine positive Ausrichtung mit zunehmender Dehnung. Dagegen weisen die linke und die rechte Teilfläche bis ca. 100% eine negative und mit fortschreitender Dehnung eine positive Orientierung auf. Wegen etwas weniger ausgeprägter Negativ-Orientierung der rechten im Vergleich zu der linken Teilflächen kann angenommen werden, dass die entsprechenden NH-Gruppen mehr in Weichsegmenten vertreten sind. Um diese Annahme zu stützen wurden die Orientierungsfunktionen für die beiden NH-Teilflächen ohne Berücksichtigung des mittleren NH-Absorptionsbereiches, der die in Hartsegmenten assoziierten NH-Funktionalitäten repräsentiert neu berechnet und in der Abb. 5.2.8 noch einmal als Funktion der Dehnung aufgetragen.

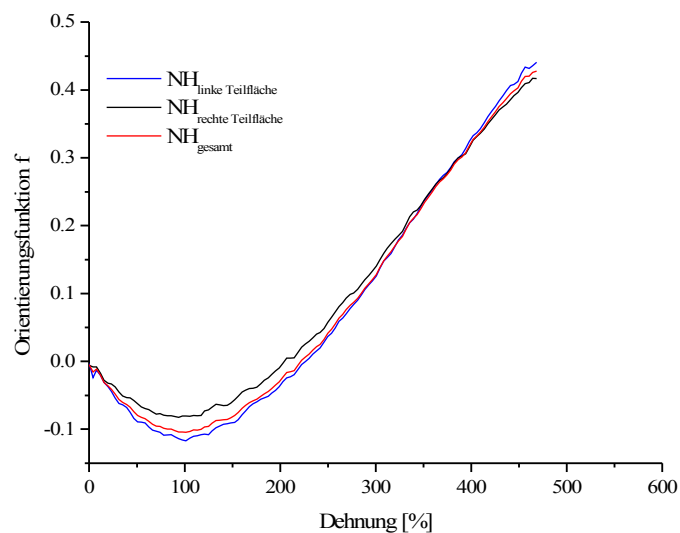
Tab. 5.2.3 Integrationsgrenzen für die Bandenintegration der verschiedenen NH-Bereiche (Die Zahlen repräsentieren die in der Abb. 5.2.6 markierten Absorptionsbereiche)

Absorptionsbande	Basislinienpunkte [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Integrationsgrenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ]
2 + 3 + 4 $\nu(\text{NH})_{\text{gesamt}}$	3430-3210	3430-3210

1	3430-3210	3460-3430
$v(\text{NH})_{\text{frei}}$		
2 + 3	3430-3210	3430-3325
$v(\text{NH})_{\text{linke Teilfläche}}$		
3 + 4	3430-3210	3320-3210
$v(\text{NH})_{\text{rechte Teilfläche}}$		



a)



b)

Abb. 5.2.7 Orientierungsfunktionen aller NH-Funktionalitäten der PEUU Probe bei Raumtemperatur (a) und vergrößerter Ausschnitt für die linke, rechte und Gesamt-NH-Bandenfläche (b)

In der Tab. 5.2.4 sind die Integrationsgrenzen für die entsprechenden NH-Bereiche aufgelistet.

Tab. 5.2.4 Integrationsgrenzen für die Bandenintegration der verschiedenen NH-Bereiche (die Zahlen repräsentieren die in der Abb. 5.2.6b markierten Absorptionsbereiche)

Absorptionsbande	Basislinienpunkte [cm <sup>-1</sup> ]	Integrationsgrenzen [cm <sup>-1</sup> ]
2	3430-3210	3425-3340
$v(\text{NH})_{\text{linke Teilfläche}}$		
4	3430-3210	3290-3210
$v(\text{NH})_{\text{rechte Teilfläche}}$		
3	3430-3210	3340-3290
$v(\text{NH})_{\text{max}}$		

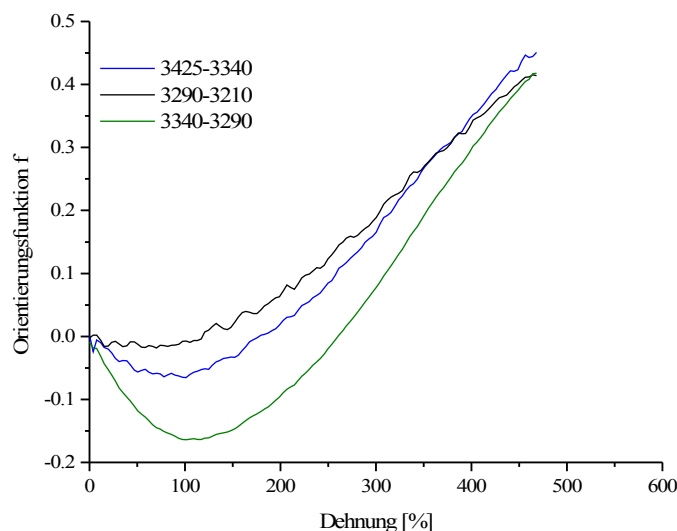


Abb. 5.2.8 Orientierungsfunktionen der verschiedenen NH-Funktionalitäten der PEUU Probe bei Raumtemperatur

Die NH-Gruppen, die die rechte Teilfläche repräsentieren zeigen mit steigender Dehnung eine positive Orientierung und charakterisieren somit die in Weichsegmenten oder in den Grenzschichten der Domänen lokalisierten NH-Funktionalitäten. Dagegen sind die NH-Gruppen der linken Teilfläche aufgrund ihrer negativen Ausrichtung zu Beginn der Verstreckung vor allem in Hartsegmenten vertreten. Da der mittlere NH-Absorptionsbereich die in Hartsegmentdomänen assoziierten NH-Harnstoffeinheiten repräsentiert zeigt die entsprechende Orientierungsfunktion eine sehr ausgeprägte Negativorientierung, die für lamellenförmigen Domänen charakteristisch ist.

Um definierte Aussagen im Hinblick auf die NH-Orientierung treffen zu können wurde die H/D-Isotopenaustauschtechnik mit gasförmigem D<sub>2</sub>O angewandt.



### 5.2.1b NH/ND - Isotopenaustausch

Die Isotopenaustauschexperimente wurden wie im Kap. 5.1.1b beschrieben durchgeführt. Typische Spektren, die während des Deuteriumaustausches der PEUU Probe aufgenommen wurden, sind in der Abb. 5.2.9 dargestellt.

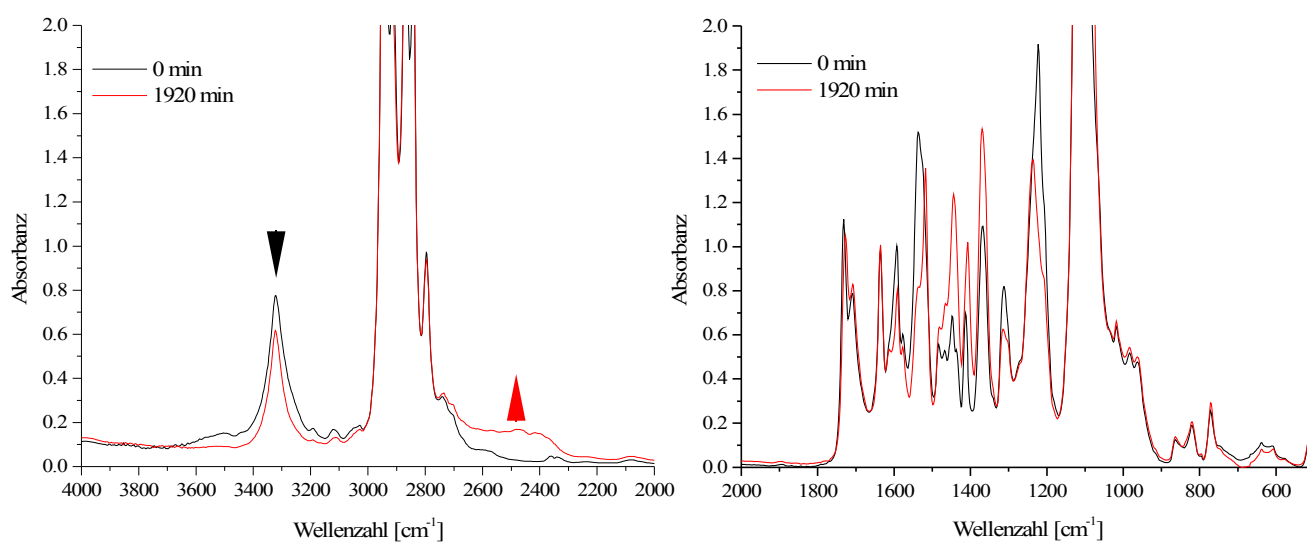


Abb. 5.2.9 FT-MIR Spektren einer undeuterten und einer 1920 min deuterierten PEUU Probe im a) 4000-2000  $\text{cm}^{-1}$  und b) 2000-500  $\text{cm}^{-1}$  Wellenzahlbereich

Der Verlauf der Deuterierung wurde anhand der  $\nu(\text{NH})$ -Absorption verfolgt. Mit fortschreitender Zeit nimmt die Intensität der  $\nu(\text{NH})$ -Bande bei 3323  $\text{cm}^{-1}$  ab und die  $\nu(\text{ND})$ -Bande bei 2480  $\text{cm}^{-1}$  zu. Die nach Gl. 5.1 aus der integralen Absorption der  $\nu(\text{NH})$ -Valenzschwingungsbande ermittelte Zugänglichkeit ist in der Abb. 5.2.10 in Abhängigkeit von der Deuterierungszeit aufgetragen.

Innerhalb der ersten 60 min wurden 15 % der zugänglichen Protonen der NH-Funktionalitäten ausgetauscht. Im Bereich des verlangsamten Isotopenaustausches wurden nach 6 Stunden 32% der NH-Protonen durch Deuterium ersetzt. Die restlichen NH-Protonen können Polymersegmenten mit schwerzugänglichen NH-Gruppen zugeordnet werden. Nach 32 Stunden wurden insgesamt ca. 38 % der NH-Protonen durch Deuterium substituiert. Somit zeigen die experimentelle Befunde, dass im Falle der PEUU Probe vermutlich drei Typen unterschiedlich zugängiger NH-Funktionalitäten vorhanden sind.

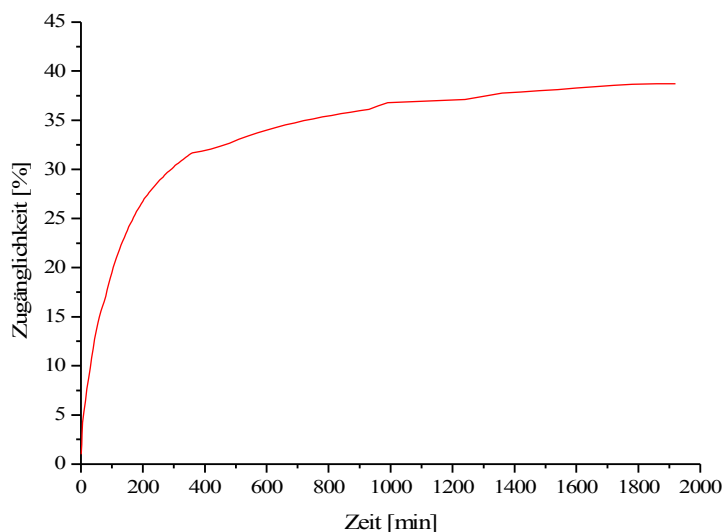


Abb. 5.2.10 Zugänglichkeit von PEUU für den NH/ND-Austausch ausgewertet mit der  $\nu(\text{NH})$ -Absorption (3479  $\text{cm}^{-1}$ -3210  $\text{cm}^{-1}$ ) als Funktion der Zeit

Während des Isotopenaustauschexperimentes aufgenommene MIR-Spektren einer PEUU Probe sind in der Abb. 5.2.11 noch einmal in den Wellenzahlbereichen 3500  $\text{cm}^{-1}$ -3150  $\text{cm}^{-1}$



Abb. 5.2.12 Spektrensubtraktion der PEUU Probe (\*: negative Intensitäten weisen auf die Absorptionen ausgetauschter NH-Funktionalitäten hin, positive Intensitäten stehen für Absorptionen als Folge der Bildung von ND-Funktionalitäten)

Um die durch den Isotopenaustausch hervorgerufenen Änderungen in MIR-Spektren besser zu verstehen, wurden theoretischen Berechnungen der Schwingungsspektren der niedermolekularer Modellverbindungen durchgeführt.

Die Zuordnung der charakteristischen Banden einer undeuterten und einer ND-deuterten PEUU Probe wurde unter Berücksichtigung der im Kap. 5.1.1c aufgeführten Ergebnisse der Urethan- und Harnstoff-Modellrechnungen sowie der NH/ND-Isotopenaustauschversuche durchgeführt. In der Tab. 5.2.5 sind die charakteristischen Absorptionen zusammengefasst.

Tab. 5.2.5 Bandenzuordnung für eine nicht deutierte und eine deutierte PEUU Probe

Zuordnung	PEUU [cm <sup>-1</sup> ]	PEUU deutert [cm <sup>-1</sup> ]
$\nu(\text{NH})_{\text{frei}}$	3446	
$\nu(\text{NH})_{\text{ass}}$	3323	3323
$\nu(\text{ND})$		2480
Amid I <sub>ass</sub> $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{urea}}$	1635	1635
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$	1614	1614
$\delta(\text{NH})_{\text{ar urea}} / \delta(\text{NH})_{\text{urethan}}$	1593	1591
$\delta(\text{NH})_{\text{ar urea}} + \nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$	1577	1577
Amid II <sub>ass</sub>		

$\delta(\text{N-H})_{\text{urethan}} + \nu(\text{C-N})$	1538	1540
Amid II <sub>frei</sub>		
$\delta(\text{N-H})_{\text{urethan}} + \nu(\text{C-N})$	1524	
$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$		1517
$\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$	1512	
$\delta(\text{ND}) + \nu(\text{CN}) + \nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$		1441
$\delta(\text{CH}_2)_{\text{wagging}} + \delta(\text{ND}) + \nu(\text{CN})$		1408

Die Absorptionsbande bei 1593  $\text{cm}^{-1}$  wird den  $\delta(\text{NH})_{\text{ar urea}} + \delta(\text{NH})_{\text{urethan}}$  - Deformationsschwingungen zugeordnet. Wie im Falle der PESUU Probe bereits diskutiert wurde (Kap. 5.1.1c), werden bei einer Deuterierung bevorzugt die zugänglichen NH-Gruppen der Urethaneinheiten ausgetauscht, somit repräsentiert die verbleibende Bande bei 1591  $\text{cm}^{-1}$  die nicht zugänglichen NH-Bereiche in Hartsegmenten.

Man beobachtet auch einen H/D-Austausch an den NH-Funktionalitäten der Amid II  $\delta(\text{N-H})_{\text{urethan}} + \nu(\text{C-N})$ -Kombinationsbande und dadurch eine Akzentuierung der  $\nu(\text{C=C})_{\text{ar}}$  - Bande bei 1517  $\text{cm}^{-1}$ . Bei ca. 1441  $\text{cm}^{-1}$  sowie 1408  $\text{cm}^{-1}$  treten neue Banden auf, die als Kombinationsschwingungen mit Beteiligung der  $\delta(\text{ND})$ -Deformationsschwingung interpretiert werden können.

### 5.2.1c Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen

In einem PEUU Polymer führen vor allem die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Harnstoffeinheiten über H-Brücken zur Assoziation der Hartsegmente. Daneben existieren Hartsegment/Weichsegment-Wechselwirkungen, die bevorzugt über Wasserstoffbrücken zwischen  $\text{NH}_{\text{urea}}$ -Gruppen und dem Sauerstoff der  $-\text{COC}-$ Funktionalität im Polyether auftreten. Die starken H-Brückenbindungen zwischen den in Weichsegmenten dispergierten NH-Einheiten und dem Sauerstoff der Polyetherweichsegmente sind für die Weichsegment/Weichsegment-Wechselwirkungen charakteristisch.<sup>[40, 41]</sup>

In der Abb. 5.2.13 sind die während der mechanischen Beanspruchung aufgenommenen Polarisationspektren im Ausgangszustand und bei höchster Dehnung dargestellt.

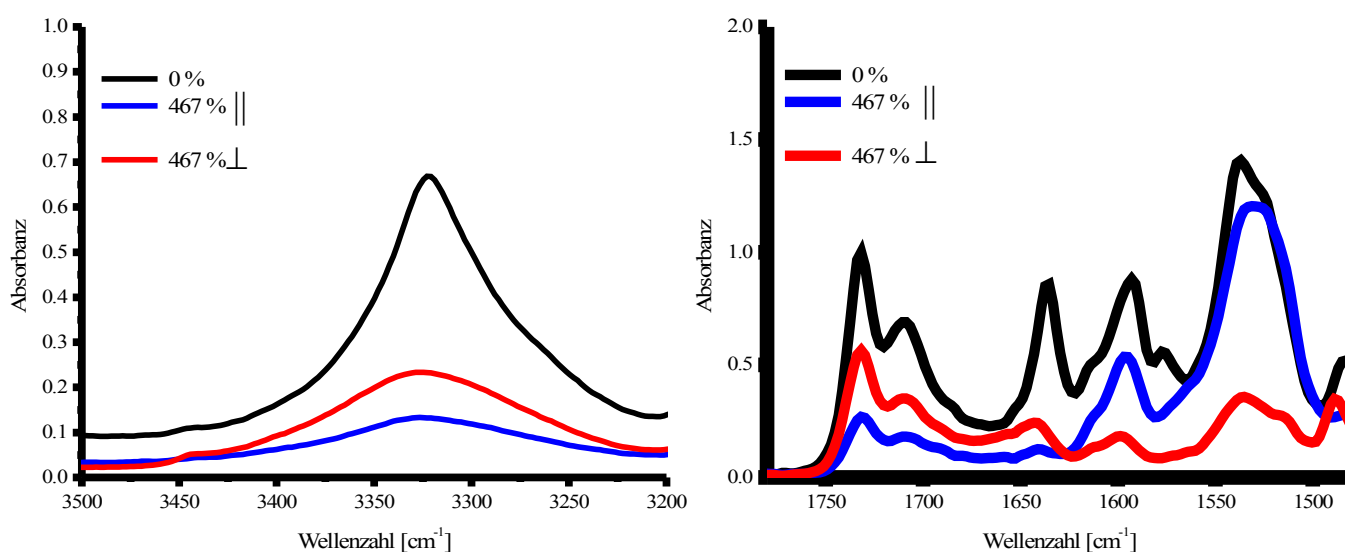
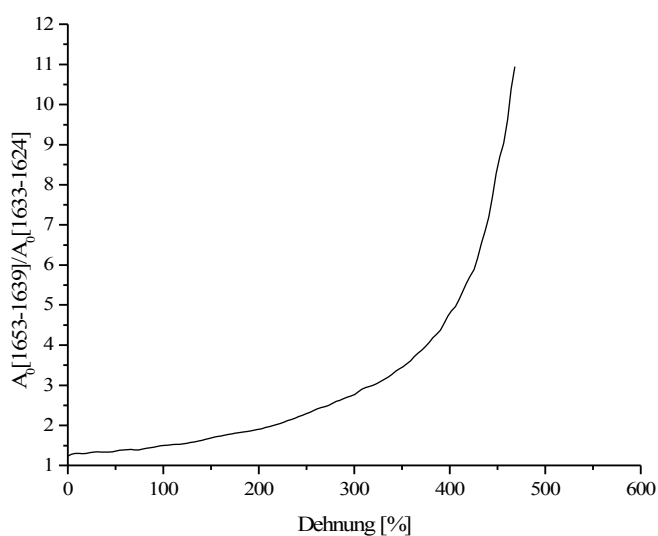


Abb. 5.2.13 FTIR-Polarisationsspektren von PEUU bei  $T = +24^{\circ}\text{C}$  im Ausgangszustand (kein Dichroismus) und bei höchster Dehnung

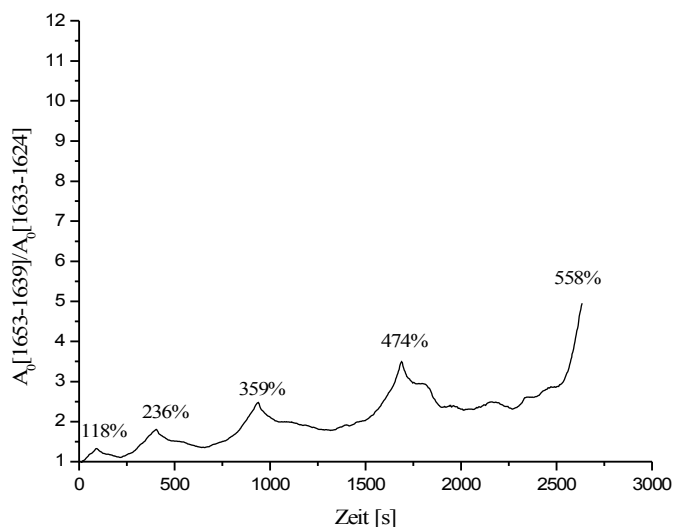
Das Maximum der Absorptionsbande der  $\nu(\text{NH})$ -Valenzschwingung bei  $3323\text{ cm}^{-1}$  verschiebt sich mit zunehmender Dehnung infolge schwächer werdender Wasserstoffbrückenbindungen nach höheren Wellenzahlen.

Die Schwingungen der Akzeptorgruppe  $\text{C}=\text{O}$  werden gleichfalls durch die H-Brückenbindung beeinflusst. Bei der  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{urethan}}$ -Valenzschwingung unterscheidet man zwischen der für H-Brücken gebundene  $\text{C}=\text{O}$ -Funktionalitäten charakteristische Absorptionsbande bei  $1709\text{ cm}^{-1}$  und der für nicht assoziierte  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen spezifischen Absorptionsbande bei  $1730\text{ cm}^{-1}$ . Mit steigender Dehnung nimmt die Intensität der  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{urethan}}$ -Absorption, die die assoziierten  $(\text{C}=\text{O})_{\text{urethan}}$ -Gruppen charakterisiert, relativ zur  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{urethan}}$  der nicht-assozierten  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen ab. Die Amid I  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{urea}}$ -Valenzschwingungsbande bei  $1635\text{ cm}^{-1}$  zeigt mit fortschreitender Dehnung eine deutliche Verschiebung nach höheren Wellenzahlen besonders bei der senkrechten Polarisation. Die Amid II  $\delta(\text{N-H})_{\text{urethan}} + \nu(\text{C-N})$ -Kombinationsbande bei  $1535\text{ cm}^{-1}$  verschiebt sich mit steigender Dehnung infolge der Abschwächung der intermolekularen Wechselwirkungen nach kleineren Wellenzahlen.

Zur graphischen Darstellung des Einflusses der Zugkraft auf die H-Brückenbindungen wurden die Strukturabsorbanzverhältnisse der schwächer zur stärker wasserstoffbrückengebundenen Amid I  $\text{C}=\text{O}_{\text{urea}}$ - und der  $\text{C}=\text{O}_{\text{urethan}}$ -Funktionalitäten als Funktion der Dehnung in den Abb. 5.2.14 und 5.2.15 aufgetragen.



a)

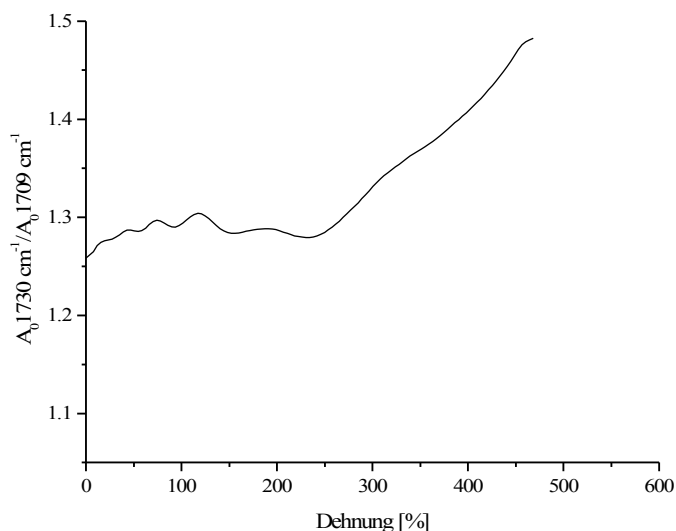


b)

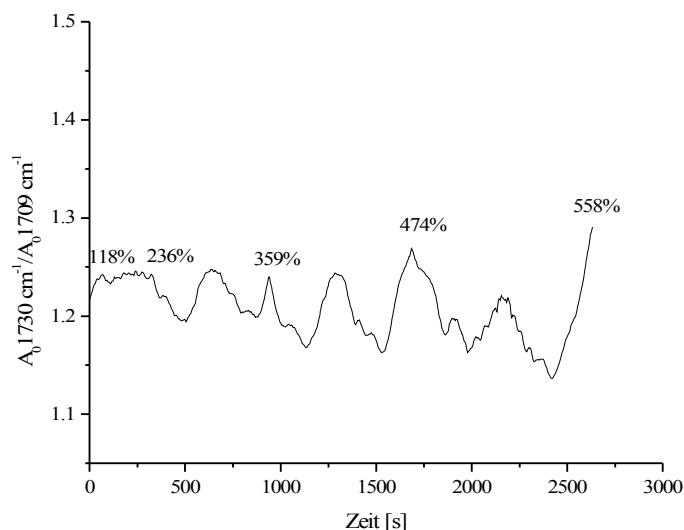
Abb. 5.2.14  $A_0 \text{ Amid I } \nu(\text{C=O})_{\text{urea schwach}}/A_0 \text{ Amid I } \nu(\text{C=O})_{\text{urea stark}}$  der PEUU Probe als Funktion der Dehnung a) bis zum Bruch und b) bei zyklischer Belastung

Unter der Einwirkung der Zugkraft registriert man eine starke Zunahme der freien  $\text{C=O}_{\text{urethan}}$ -Gruppen ab ca. 250% Dehnung (Abb. 5.2.15) und der schwach H-gebundenen Amid I  $\text{C=O}_{\text{urea}}$ -Gruppen, die das Hartsegment charakterisieren ab ca. 350% Dehnung (Abb. 5.2.14). Das führt zur Zerstörung der ursprünglichen lamellaren Domänen und einer Umorientierung der neugebildeten Bruchstücke. Die in der Abb. 5.2.5a dargestellte Orientierungsfunktion der Hartsegmente zeigt eine zunehmend positive Ausrichtung ab ca. 350% Dehnung. Im Falle der zyklischen Belastung beobachtet man beim Dehnen eine Zunahme der schwach assoziierten Amid I  $\text{C=O}_{\text{urea}}$ - und bei Entlastung die Neubildung der wasserstoffgebundenen Amid I  $\text{C=O}_{\text{urea}}$ -Gruppen (Abb. 5.2.14b).

Die Fluktuation des  $A_{01730 \text{ cm}^{-1}}/A_{01709 \text{ cm}^{-1}}$  Intensitätsverhältnisse (Abb. 5.2.15b) bei den Dehnungs/Rückstellungsmessungen ist vermutlich auf die große Beweglichkeit der Polymerketten bei Raumtemperatur ( $T_g = -60^\circ\text{C}$ ) zurückzuführen, wodurch Wasserstoffbrücken zu den Urethan-Carbonyl-Einheiten während der zyklischen Belastung gelöst und wieder neu gebildet werden.



a)



b)

Abb. 5.2.15  $A_0 \nu(\text{C=O})_{\text{urethan frei}}/A_0 \nu(\text{C=O})_{\text{urethan geb}}$  der PEUU Probe als Funktion der Dehnung a) bis zum Bruch und b) bei zyklischer Belastung



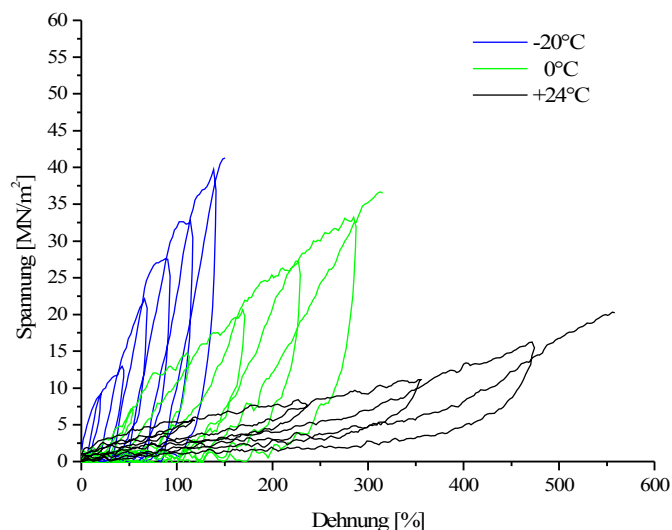
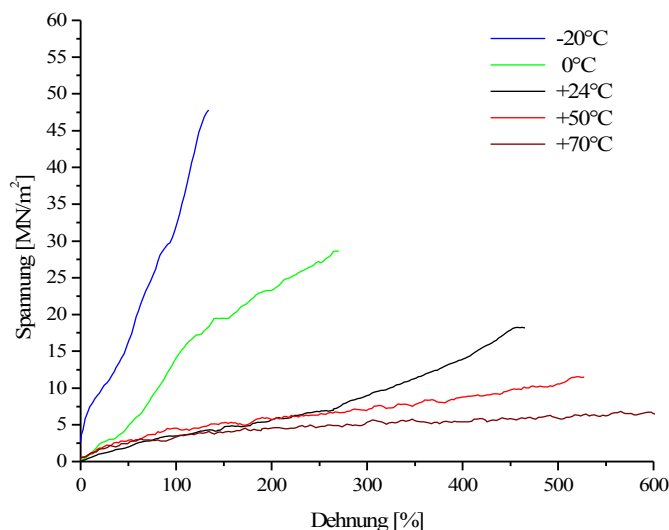
## 5.2.2 Messungen bei variablen Temperaturen

### 5.2.2a Einfluss der Temperatur auf die mechanischen Eigenschaften, die Kristallisation und die Orientierung der Polymerketten sowie die Wasserstoffbrückenbindungen

Die Dorlastan V800 Proben wurden bei verschiedenen Temperaturen sowohl bis zum Bruch als auch zyklisch verstreckt. Zeitgleich wurden mit parallel und senkrecht zur Verstreckrichtung polarisierter Strahlung FT-MIR-Spektren aufgenommen.

Die bei  $-20^{\circ}\text{C}$  durchgeführten Dehnungs-Rückstellungs-Messungen erfolgten in 20%, bei  $0^{\circ}\text{C}$  in 50% und bei  $+24^{\circ}\text{C}$  in 100% Dehnungsintervallen.

In den Abb. 5.2.16 und 5.2.17 sind repräsentative Spannungs-Dehnungs-Diagramme und charakteristische Teilbereiche der Ausgangsspektren bei den verschiedenen Temperaturen dargestellt.

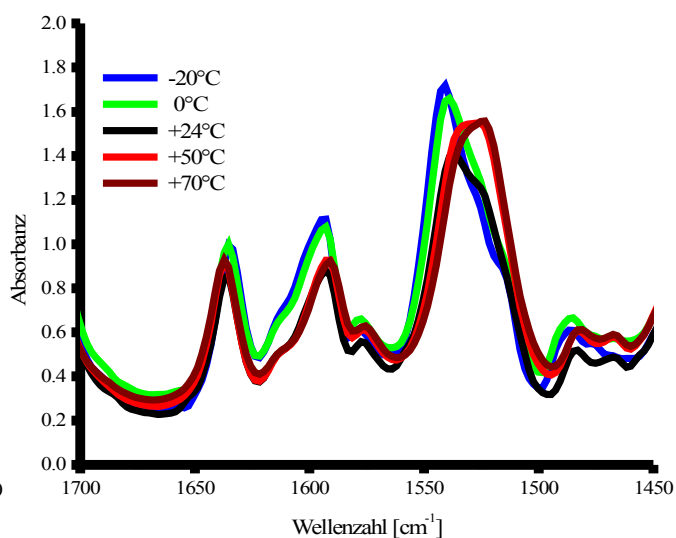
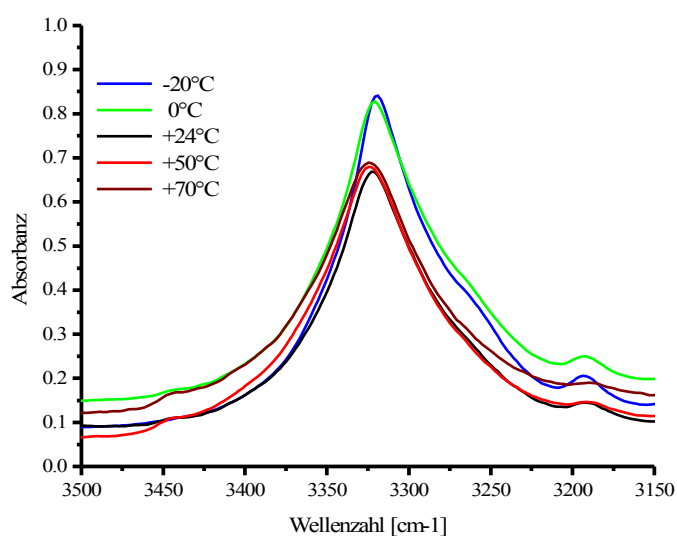


a)

b)

Abb. 5.2.16 Spannungs-Dehnungs-Diagramme der PEUU Probe bei variablen Temperaturen

a) bei Dehnung bis zum Bruch und b) bei zyklischer Belastung



a)

b)

Abb. 5.2.17 FT-MIR Spektren der PEUU Probe bei 0% Dehnung und bei verschiedenen Temperaturen

Die dehnungs- und temperaturinduzierte Kristallisation der Polyetherweichsegmente wurde anhand der kristallinitätsempfindlichen Absorptionsbande bei 997 cm<sup>-1</sup> studiert. Das Intensitätsverhältnis dieser Absorptionsbande zur Schichtdickenreferenzbande der  $\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$  - Valenzschwingung bei 1412 cm<sup>-1</sup> ist als Funktion der Dehnung und der Temperatur in den Abb. 5.2.18 und 5.2.19 aufgetragen.

Die ausgewerteten Orientierungsfunktionen der Hart- und Weichsegmente sind in den Abb. 5.2.20 und 5.34 dargestellt. Die Integrationsgrenzen und Basislinienpunkte für die Integration der charakteristischen Banden sind in der Tab. 5.2.2 zusammengefasst.

Die intermolekularen Wasserstoffbrücken werden von der angewandten Zugkraft und der Temperatur stark beeinflusst. Die Eigenschaften der über H-Brücken assoziierten  $\nu(\text{C=O})_{\text{urethan}}$ - und Amid I  $\nu(\text{C=O})_{\text{urea}}$ -Gruppen wurden in Abhängigkeit von der Dehnung und Temperatur untersucht. Zur graphischen Darstellung wurde das Intensitätsverhältnis der schwach zu den stark über H-Brücken gebundenen CO-Funktionalitäten als Funktion der Dehnung und Temperatur aufgetragen (Abb. 5.2.23 - 5.2.25).

Anhand der Abb. 5.2.16 - 5.2.25 werden die mechanischen Eigenschaften und die strukturellen Änderungen in Abhängigkeit von der Temperatur diskutiert.

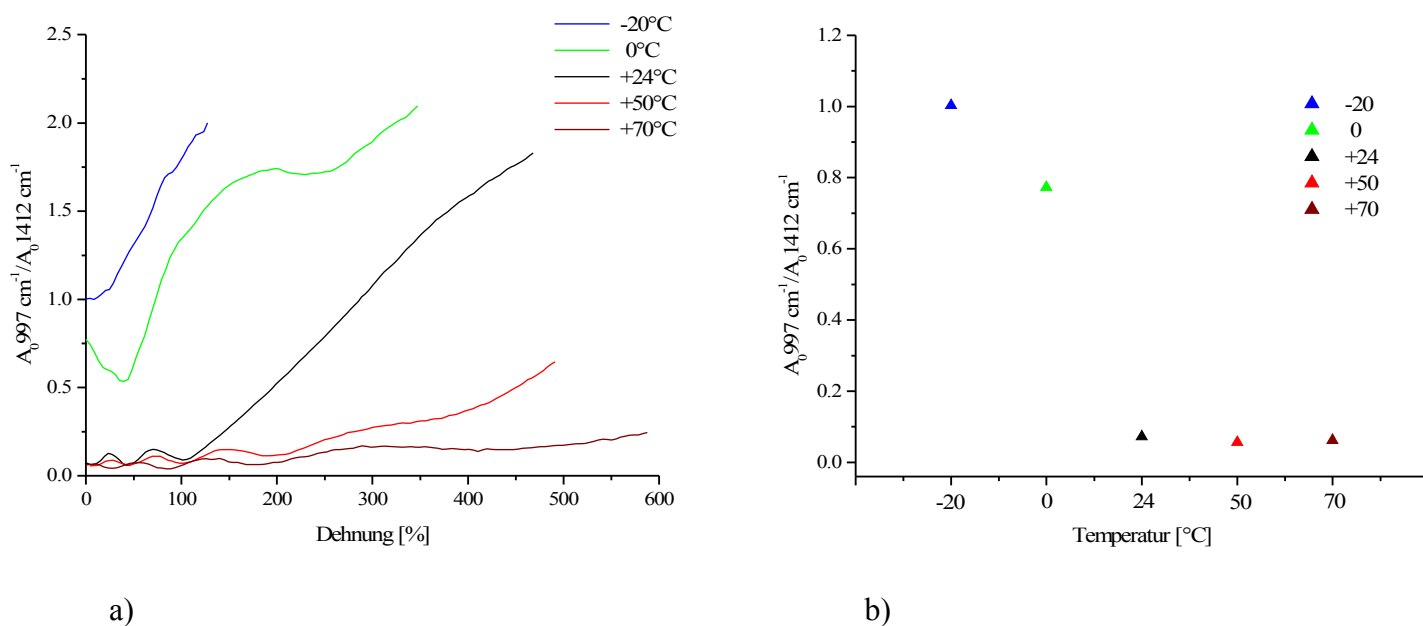


Abb. 5.2.18 Kristallisationsverhalten der PEUU Probe bei variablen Temperaturen als Funktion a) der Dehnung und b) der Temperatur im ungedehnten Zustand

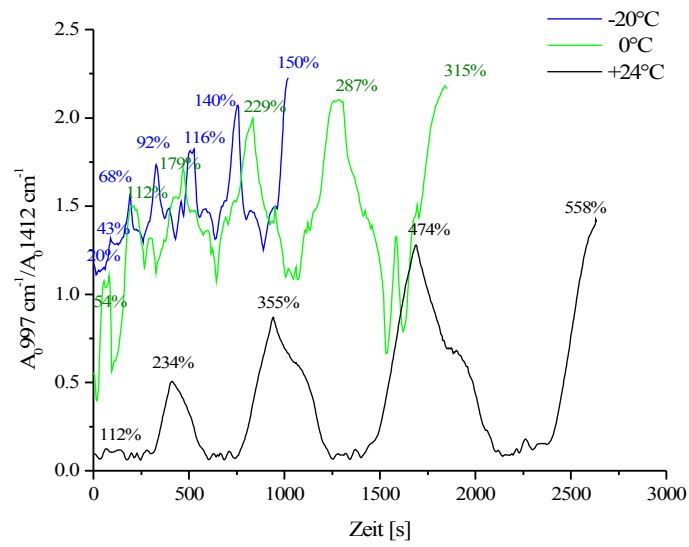
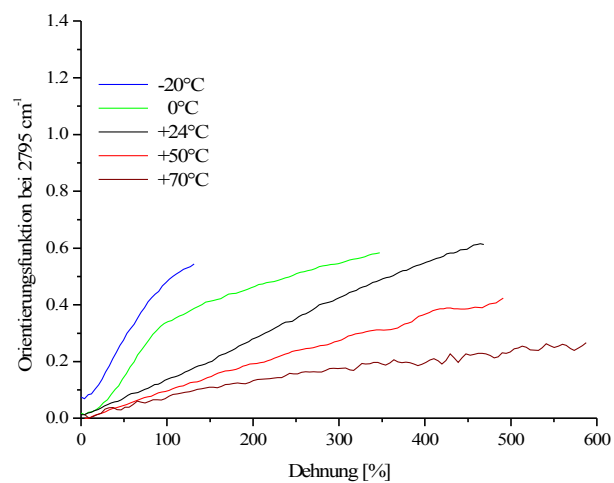
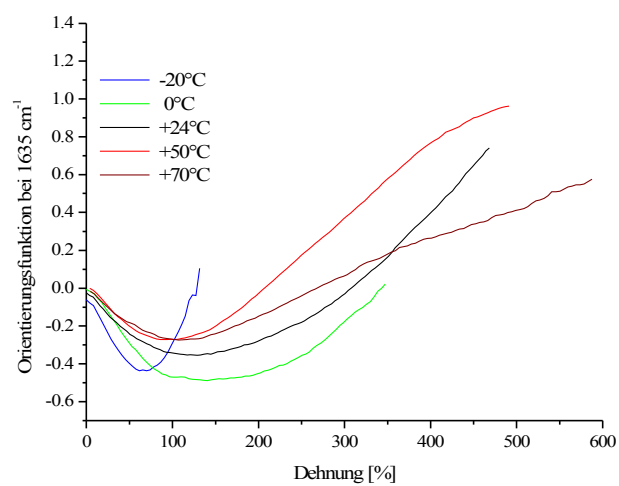


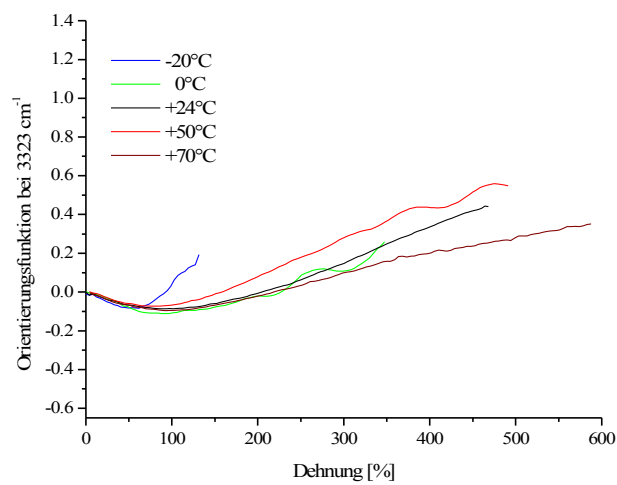
Abb. 5.2.19 Kristallisationsverhalten der PEUU Probe bei zyklischer Belastung für verschiedene Temperaturen als Funktion der Zeit



a)

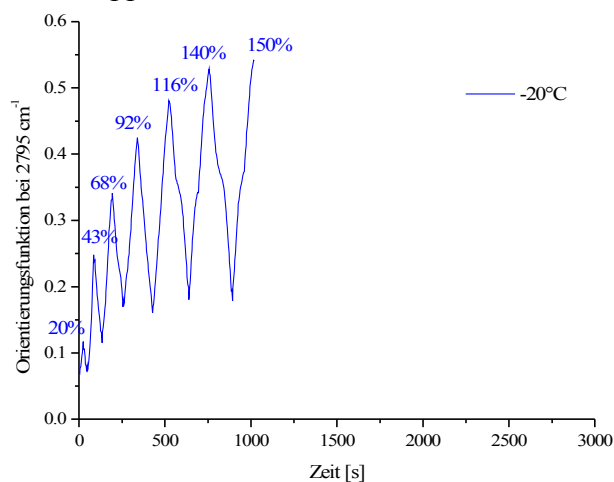


b)

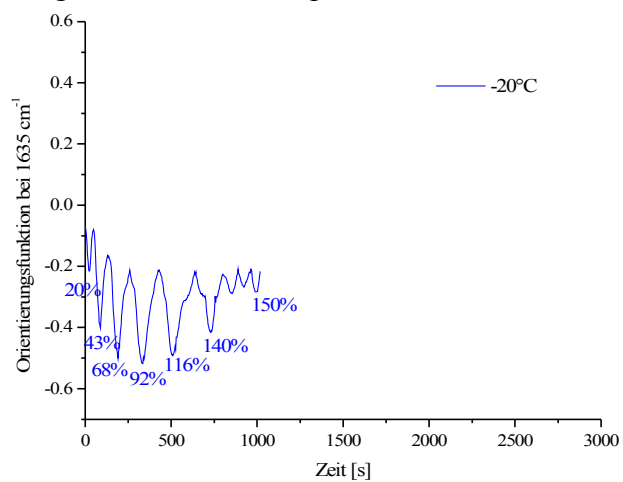


c)

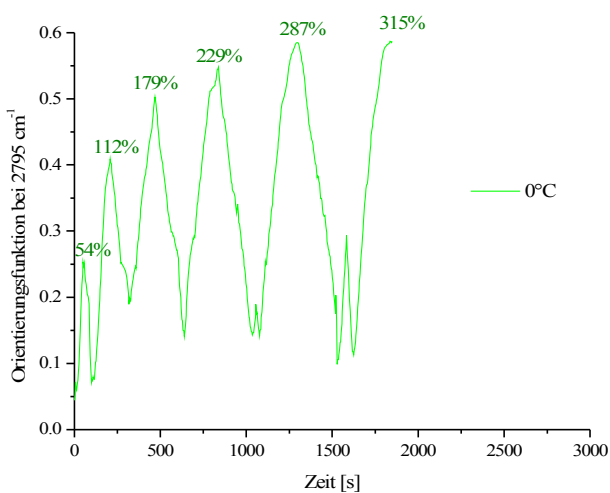
Abb. 5.2.20 Orientierungsfunktionen der a) Weichsegmente, b) Hartsegmente und c) NH-Gruppe der PEUU Probe als Funktion der Dehnung bei variablen Temperaturen



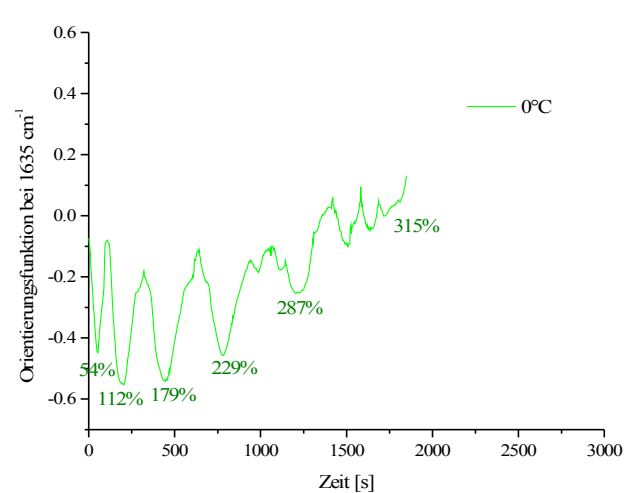
a)



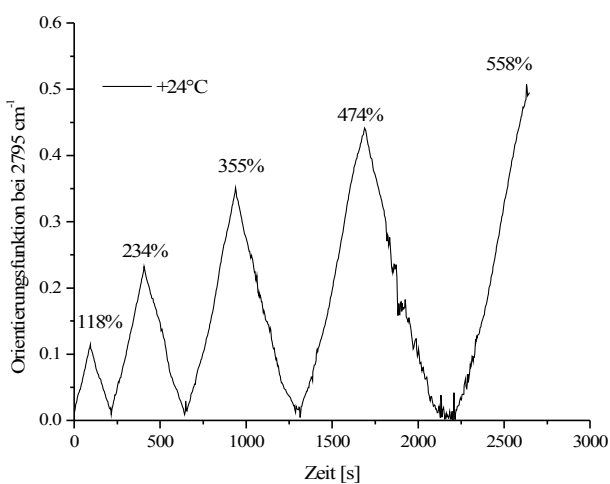
d)



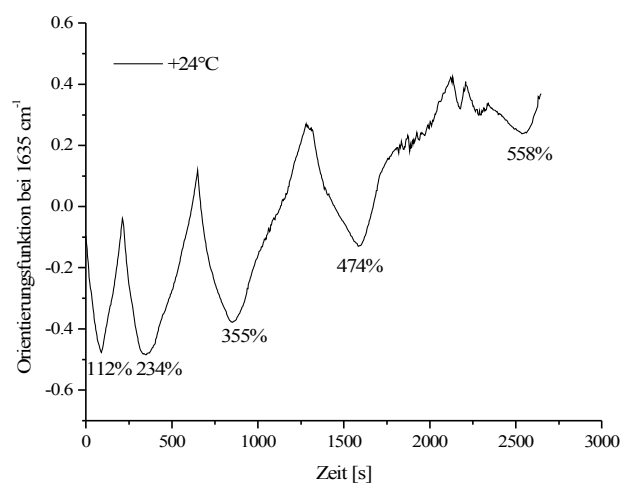
b)



e)

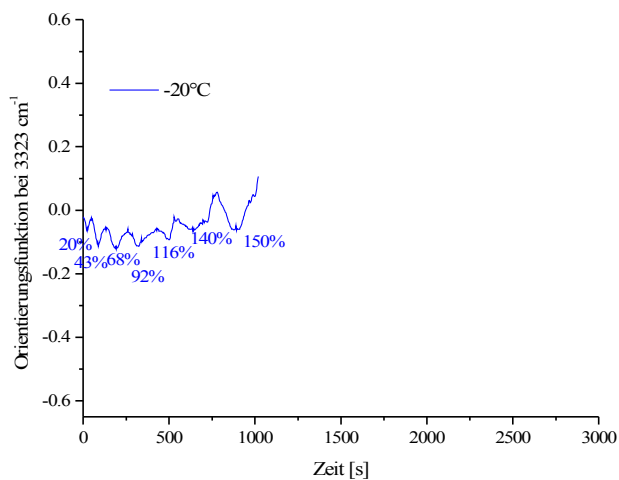


c)

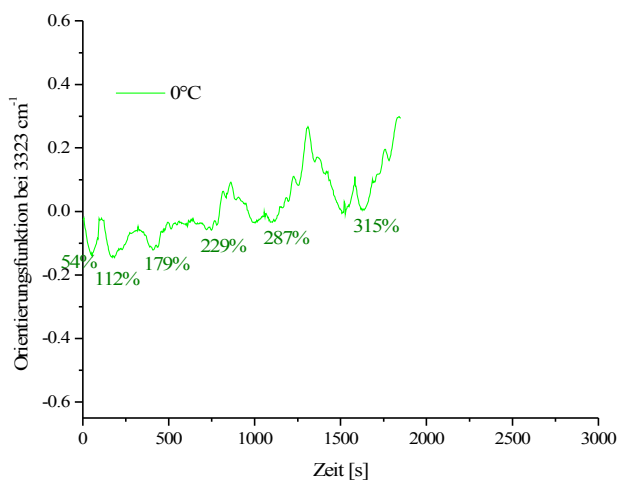


f)

Abb. 5.2.21 Orientierungsfunktionen der Weichsegmente (a/b/c) und der Hartsegmente (d/e/f) der PEUU Probe als Funktion der Zeit bei zyklischer Belastung und bei variablen



Temperaturen



a)

b)

c)

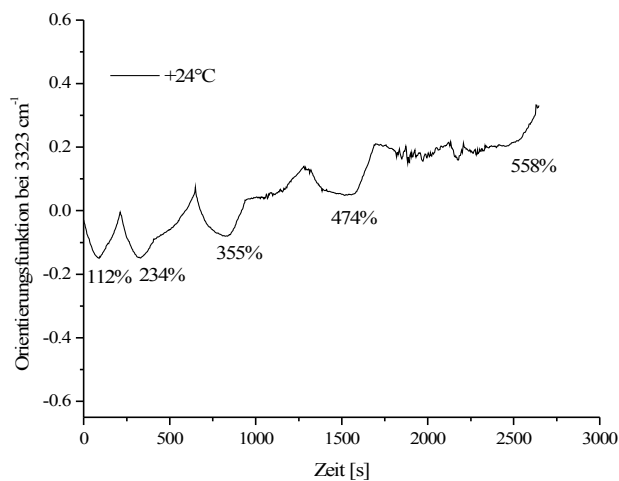
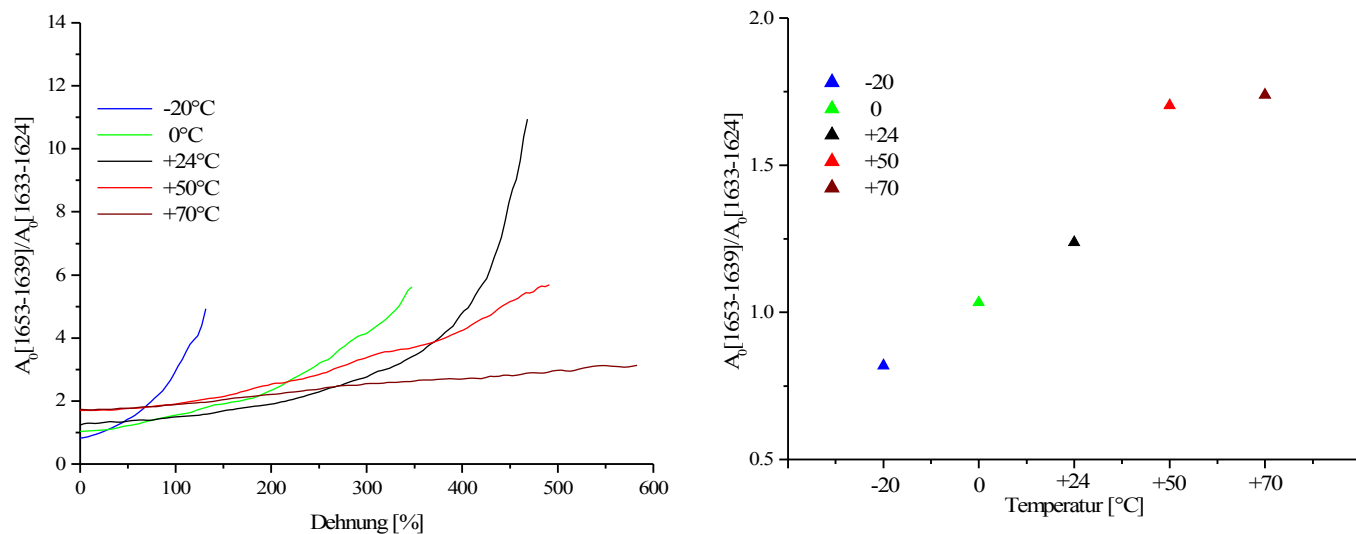


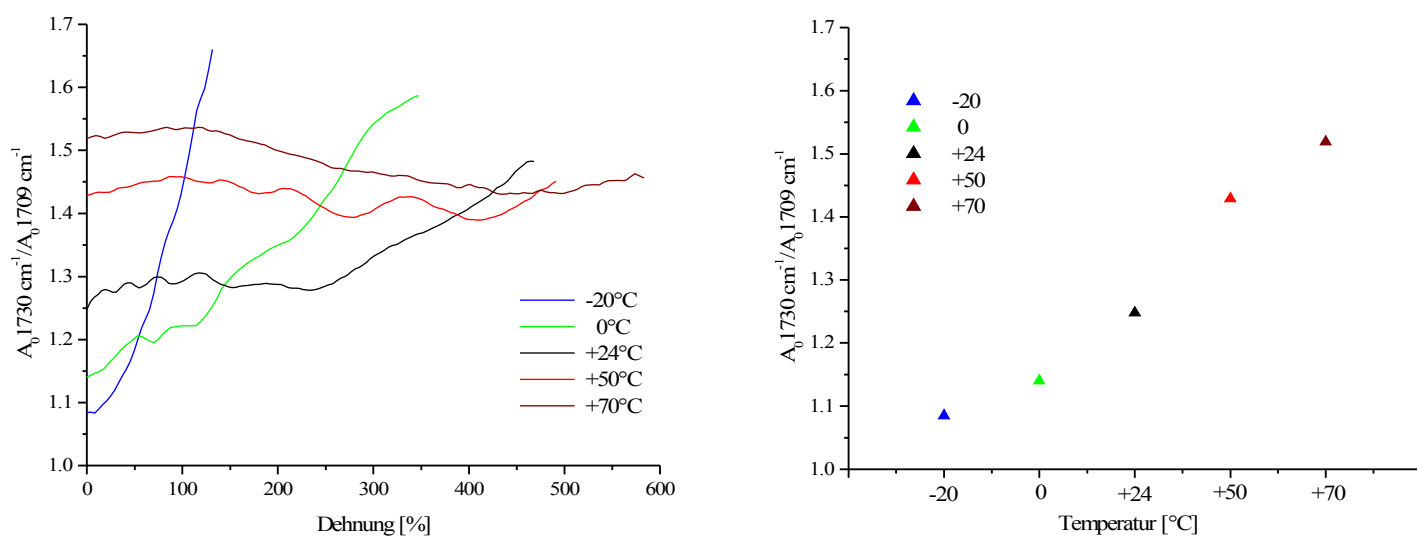
Abb. 5.2.22 Orientierungsfunktionen der NH-Gruppe der PEUU Probe als Funktion der Zeit bei zyklischer Belastung und bei variablen Temperaturen



a)

b)

Abb. 5.2.23  $A_0$  Amid I  $\nu(C=O)_{\text{urea schwach}}/A_0$  Amid I  $\nu(C=O)_{\text{urea stark}}$  der PEUU Probe bei variablen Temperaturen als Funktion a) der Dehnung und b) der Temperatur im ungedehnten Zustand

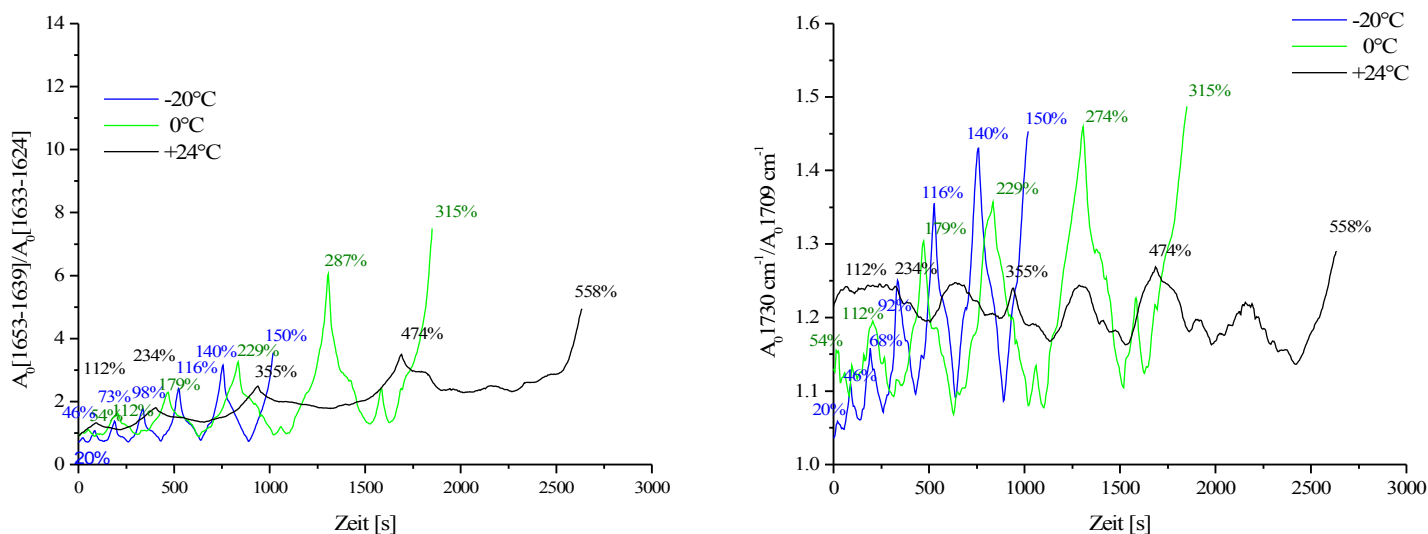


a)

b)

Abb. 5.2.24  $A_0 \nu(C=O)_{\text{urethan frei}}/A_0 \nu(C=O)_{\text{urethan geb}}$  der PEUU Probe bei variablen Temperaturen als Funktion a) der Dehnung und b) der Temperatur im ungedehnten Zustand





a)

b)

Abb. 5.2.25 a)  $A_0$  Amid I  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{urea}}$  schwach/ $A_0$  Amid I  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{urea}}$  stark und b)  $A_0$   $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{urethan}}$  frei/ $A_0$   $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{urethan}}$  geb der PEUU Probe bei variablen Temperaturen als Funktion der Dehnung bei zyklischer Belastung

Die mechanischen Eigenschaften der PEUU Probe werden durch die Temperaturänderungen stark beeinflusst. Bei +50°C und +70°C beobachtet man eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls im Vergleich zu den Messungen bei +24°C. Nach der Theorie der Gummielastizität wird die Deformation eines idealen Elastomeres fast ausschließlich durch die Entropieänderung kontrolliert.<sup>[6, 8, 9, 18]</sup> Dabei ist der E-Modul linear von der Temperatur abhängig.<sup>[17]</sup> Ab 250% Dehnung steigt dann die Spannung bei Raumtemperatur stärker an als bei +50°C. Im Gegensatz zum idealen Gummi ist die hochelastische Deformation eines realen Polymeres sowohl ein entropischer als auch ein energetischer Vorgang, bei dem eine Änderung der inneren Energie infolge Deformation stattfindet. Treten bei einer Verstreckung Kristallisationserscheinungen auf, beobachtet man starke Abweichungen von den idealen Gummieigenschaften. Durch die Temperaturabnahme und die Verformung unter Zugspannung kann die Kristallisation induziert werden. Der Effekt der dehnungsinduzierten Kristallisation des Weichsegmentes und der damit verbundenen Erhöhung der Zugspannung bei Raumtemperatur kann anhand der Intensitätszunahme der Kristallinitätsbande bei 997  $\text{cm}^{-1}$  schon ab 100% Dehnung registriert werden (Abb. 5.2.18, 5.2.19). Mit sinkender Temperatur beobachtet man ebenfalls eine deutlich stärkere Kristallisationsneigung des Weichsegmentes (Abb. 5.2.18, 5.2.19). Wegen der Verringerung des freien Volumens bei einer

Temperaturerniedrigung werden die intermolekularen Wechselwirkungen größer und die Flexibilität der Polymerketten geringer. Dabei wächst der Widerstand eines PEUU Polymeres gegen eine Verformung durch die einwirkende Zugkraft. Die in der Abb. 5.2.16 dargestellten Spannungs-Dehnungs-Kurven verlaufen steiler. Der Elastizitätsmodul wird höher und die Dehnbarkeit kleiner.

Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf  $+70^{\circ}\text{C}$  werden unter dem Einfluss der Wärmebewegung die intermolekularen Wechselwirkungen in einem PEUU Polymer geschwächt, so dass kleinere Kräfte zur Streckung der PEUU Probe benötigt werden.

Während unter Dehnungseinfluss die Intensität der „kristallinen“ Bande bei  $997\text{ cm}^{-1}$  zunimmt beobachtet man bei der Rückstellung eine Intensitätsabnahme dieser Bande. Bei Raumtemperatur ist dieser Prozess weitgehend reversibel. Dagegen sind die Reorganisationsprozesse der Weichsegmentkristallisation bei  $0^{\circ}\text{C}$  und  $-20^{\circ}\text{C}$  sehr komplex.

Bei Variation der Temperatur ändert sich das Schwingungsspektrum einer PEUU Probe deutlich. Wegen der Ausbildung intermolekularer H-Brücken werden die Absorptionsbanden der NH- und C=O-Valenzschwingungen nach kleineren und die entsprechenden Deformationsschwingungen nach höheren Wellenzahlen verschoben. Die Abnahme der Temperatur führt zu einer Zunahme der intermolekularen Wechselwirkungen. Entsprechend beobachtet man bei Temperaturerniedrigung eine Verschiebung der  $\nu(\text{NH})$ -Bande bei  $3323\text{ cm}^{-1}$  nach kleineren Wellenzahlen. Gleichzeitig erhöht sich die Intensität der  $\nu(\text{NH})$ -Absorption.<sup>[14]</sup>

Die Amid I  $\nu(\text{C=O})_{\text{urea}}$  - Bande bei  $1635\text{ cm}^{-1}$  wird auch geringfügig nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Dagegen erfolgt eine Frequenzerhöhung der Absorptionsbanden bei  $1593\text{ cm}^{-1}$ , bei  $1577\text{ cm}^{-1}$  sowie bei  $1535\text{ cm}^{-1}$ , die die  $\delta(\text{NH})$ -Deformationsschwingungen beschreiben.

Die in den Abb. 5.2.20a, 5.2.21a/b/c dargestellten Orientierungsfunktionen des Polyetherweichsegmentes bei verschiedenen Temperaturen zeigen einen Anstieg mit zunehmender Dehnung. Die Temperaturabnahme bewirkt ebenfalls eine Erhöhung des Ordnungsgrades der Weichsegmente. Die Dehnungs-Entlastungs-Experimente zeigen, dass das Weichsegment bei Raumtemperatur sich beim Dehnen in die Streckrichtung orientiert und bei der Rückstellung in den amorphen Ausgangszustand zurückgeht. Bei  $0^{\circ}\text{C}$  und  $-20^{\circ}\text{C}$  dagegen stellen sich die Weichsegmente nach Entlastung nicht mehr vollkommen in den Ausgangszustand zurück.

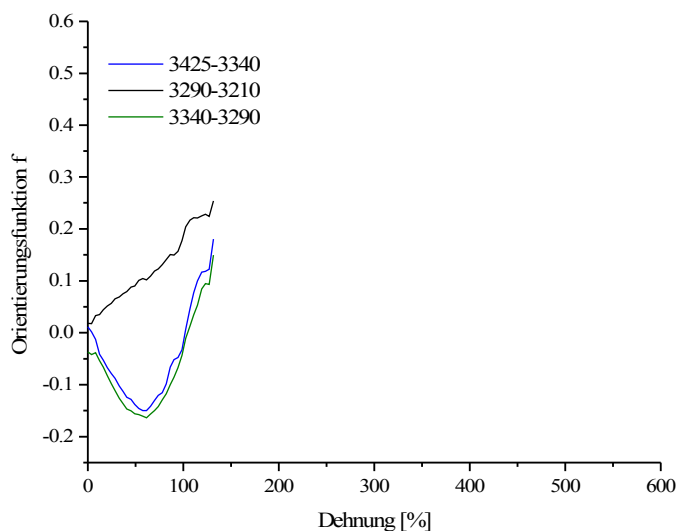
Der Verlauf der Orientierungsfunktionen der Hartsegmente als Funktion der Dehnung bei verschiedenen Temperaturen kann anhand der Veränderungen, die in den

Wasserstoffbrückensystemen der Amid I  $\text{C}=\text{O}_{\text{urea}}$ -Gruppe stattfinden erklärt werden. Die lamellenförmigen Hartsegmentdomänen, die durch die Amid I  $(\text{C}=\text{O})_{\text{urea}}$ -Gruppe charakterisiert werden zeigen eine anfängliche Negativorientierung, die mit sinkender Temperatur infolge der Stabilitätserhöhung der intermolekularen H-Brückenbindungen ausgeprägter wird. Die Abb. 5.2.23b zeigt die Wasserstoffbrückensysteme der Harnstoffcarbonylfunktionalitäten in Abhängigkeit von der Temperatur im ungedehnten Zustand. Entsprechend der Zunahme der schwächer gebundenen Amid I  $\text{C}=\text{O}_{\text{urea}}$ -Gruppen mit Temperaturerhöhung verschiebt sich das Minimum der Negativorientierung zu positiven Werten der Orientierungsfaktors. Mit fortschreitender Dehnung orientieren sich dann die Hartsegmente zunehmend in die Streckrichtung. Unter der Einwirkung von großen Kräften, die zu einer Verformung der PEUU Probe bei  $-20^{\circ}\text{C}$  erforderlich sind, zerfallen die intermolekularen H-Brückenbindungen sehr schnell. Die Trendwende zur Positivorientierung der neugebildeten Domänen findet bereits ab ca. 50% Dehnung. Die Temperaturerhöhung bewirkt ebenfalls eine Schwächung der H-Brücken und eine Zunahme der Bewegungsmöglichkeiten führt zu einer schnelleren Umorientierung der Segmente in die Streckrichtung. Bei  $+50^{\circ}\text{C}$  sowie bei  $+70^{\circ}\text{C}$  ist ein negativer Orientierungsverlauf bis ca. 100% Dehnung registrierbar. Bei höchster Dehnung beobachtet man dann bei  $+50^{\circ}\text{C}$  höhere Orientierungswerte. Bei Raumtemperatur und bei  $0^{\circ}\text{C}$  liegt das Minimum der Negativorientierung zwischen 140% und 160% Dehnung.

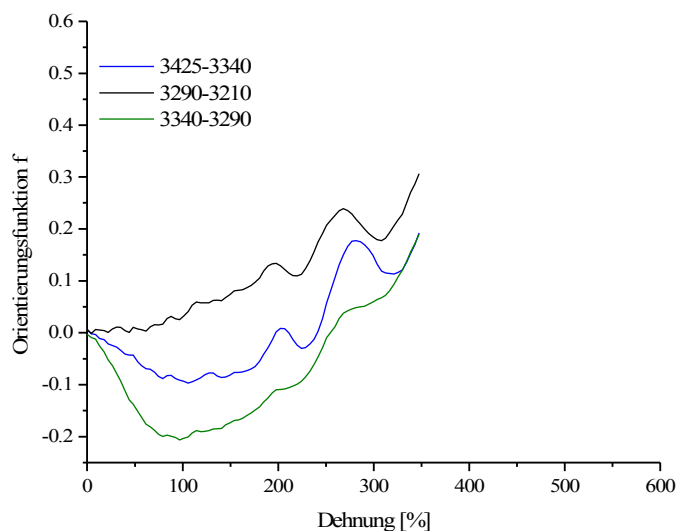
In der Abb. 5.2.21d/e/f sind die Orientierungsfunktionen der Hartsegmente bei zyklischer Belastung bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Beim Dehnen sind die durch die Amid I  $\text{C}=\text{O}_{\text{urea}}$ -Gruppe charakterisierten Hartsegmente senkrecht zur Streckrichtung orientiert. Das führt zu der beobachteten anfänglichen Negativorientierung. Bei der Rückstellung verknäuelte sich die Weichsegmentmatrix entropiebedingt und die dabei auf das Hartsegment ausgeübte Spannung führt zu dessen Desorientierung. Mit fortschreitender Dehnung werden die Lamellen teilweise deformiert und zerstört. Die fibrillären Lamellenbruchstücke orientieren sich unter der kontinuumsmechanischen Wirkung der Weichsegmentmatrix mit anwachsendem molekularmechanischen Einfluss zunehmend in die Streckrichtung. Da die zerstörten Lamellen nicht mehr zur Negativorientierung beitragen sind dann kleinere Negativwerte und eine zunehmende Positivorientierung zu beobachten. Bei zyklischer Belastung bei  $-20^{\circ}\text{C}$  wurde auch bei höchster Dehnung aufgrund der bleibenden Stabilität der ursprünglichen lamellenförmigen Domänen keine positive Orientierung registriert.

Die  $\nu(\text{NH})$ -Bande zeigt eine Mischorientierung, die aus Hartsegment- und Weichsegmentorientierung resultiert.

In den Abb. 5.2.26 und 5.2.27 sind die Orientierungsfunktionen ausgewählter  $\nu(\text{NH})$ -Bereiche bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

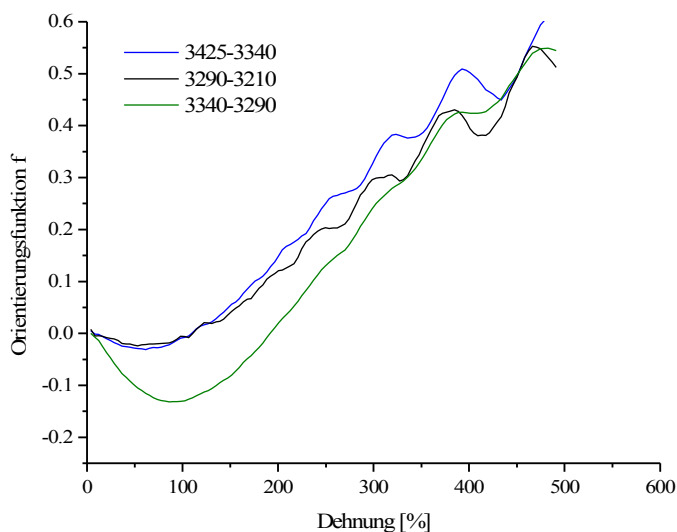


a)

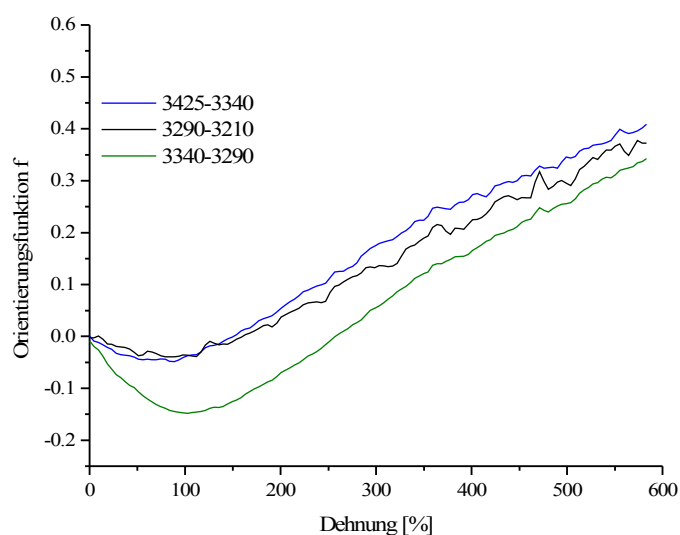


b)

Abb. 5.2.26 Orientierungsfunktionen ausgewählter  $\nu(\text{NH})$ -Bereiche der PEUU Probe a) bei  $-20^\circ\text{C}$  und b) bei  $0^\circ\text{C}$  als Funktion der Dehnung



a)



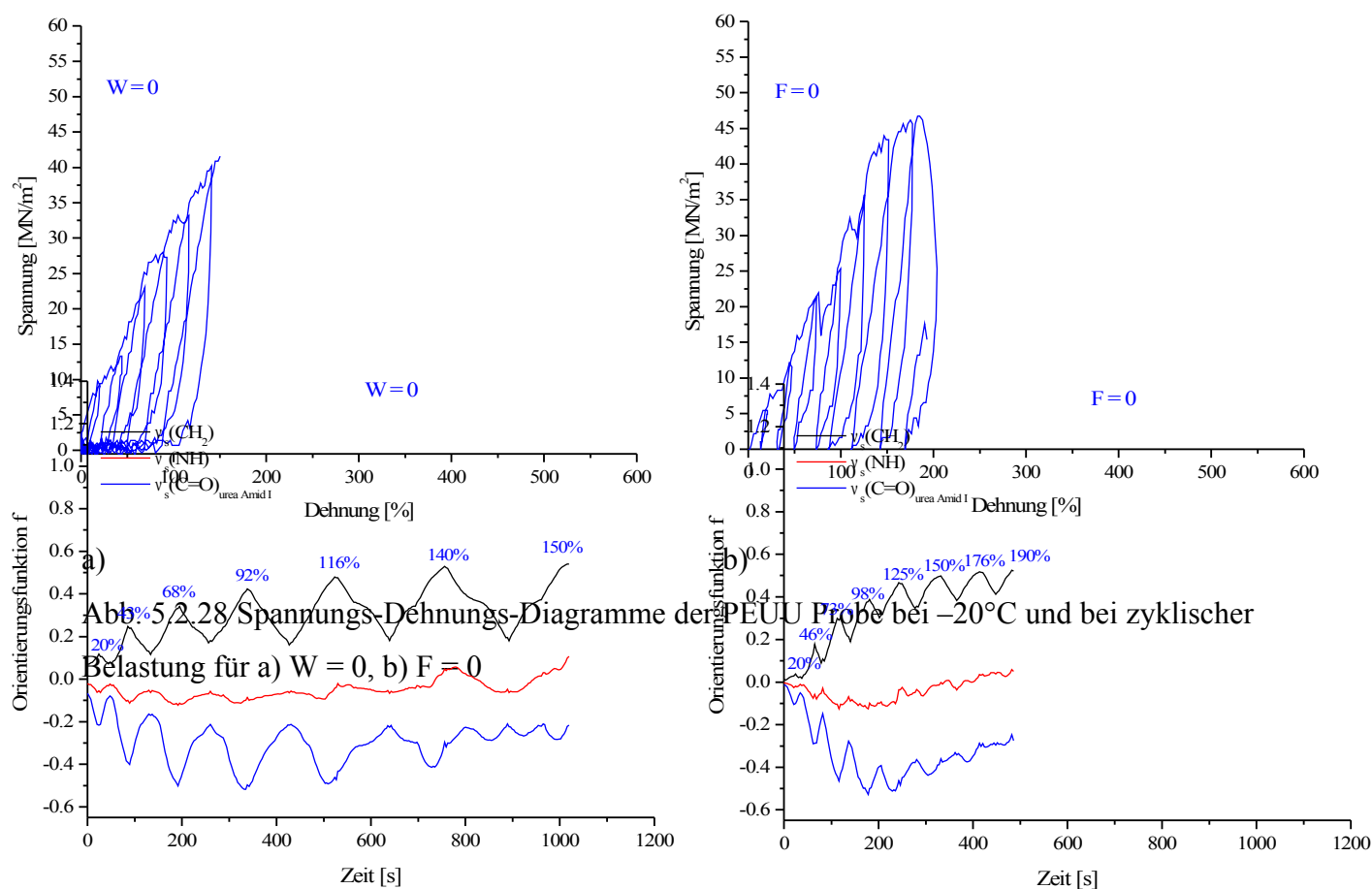
b)

Abb. 5.2.27 Orientierungsfunktionen ausgewählter  $\nu(\text{NH})$ -Bereiche der PEUU Probe a) bei  $+50^\circ\text{C}$  und b) bei  $+70^\circ\text{C}$  als Funktion der Dehnung

Da die rechte Teilfläche vor allem die in Weichsegmenten lokalisierten NH-Gruppen repräsentiert, zeigen die entsprechenden Orientierungsfunktionen bei  $-20^{\circ}\text{C}$  und bei  $0^{\circ}\text{C}$  eine positive Ausrichtung mit zunehmender Dehnung.

Für die in Hartsegmenten wasserstoffbrückenassoziierten NH-Funktionalitäten im Bereich um das Bandenmaximum wurde ein für lamellenförmige Domänen charakteristischer negativer Orientierungsverlauf registriert. Der Verlauf der Negativorientierung der in Hartsegmenten schwach wasserstoffbrückengebundenen NH-Gruppen ist temperaturabhängig. Mit Temperaturerhöhung ist eine Verschiebung des Minimums zu kleineren Negativwerten zu beobachten.

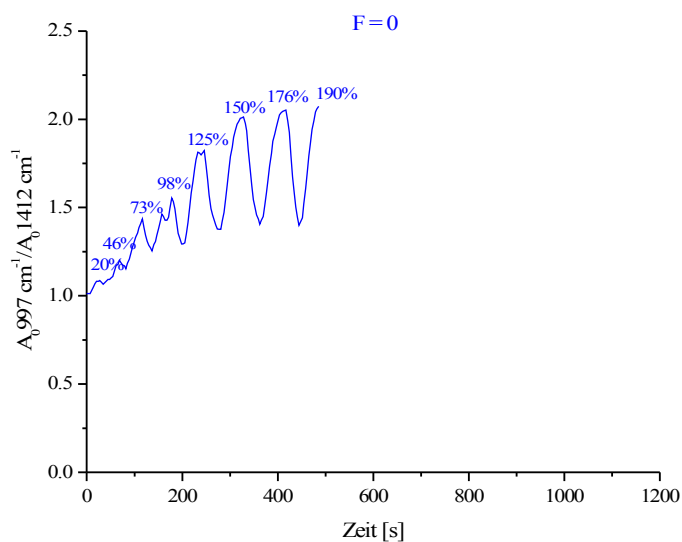
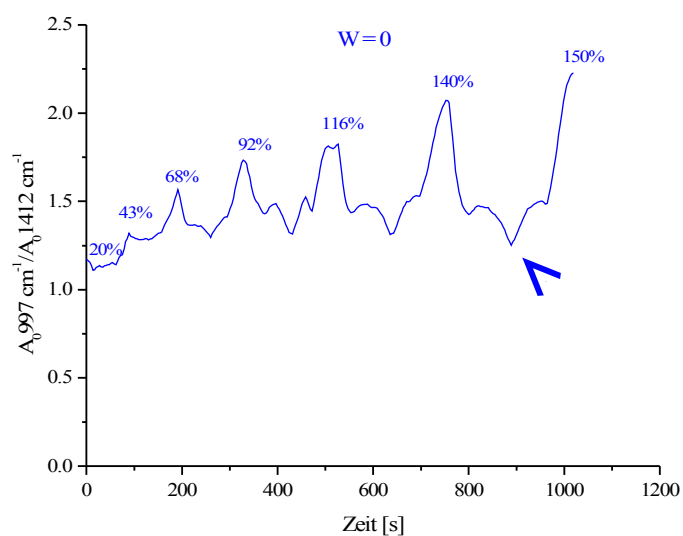
Bei den Dehnungs-Rückstellungs-Experimenten erfolgte die Rückstellung in die Ausgangsposition  $W = 0$ . Bei  $-20^{\circ}\text{C}$  wurden auch die strukturellen Änderungen während des Be- und Entlastungsprozesses untersucht, wobei die Klemmen bis zu einer Position mit  $F = 0$  ( $F$  = Kraft) zurückgefahren wurden. Die in der Abb. 5.2.28b dargestellte Spannungs-Dehnungs-Kurve zeigt, dass die PEUU Probe sich bei der Rückstellung auf  $F = 0$  nicht auf ihre ursprüngliche Länge zusammenzieht. Die irreversiblen Effekte beobachtet man auch bei der Orientierung sowohl der NH-Gruppen als auch der Weich- und Hartsegmente (Abb. 5.2.29). Dementsprechend tritt eine irreversible Zerstörung der H-Brückenbindungen der Harnstoff- und Urethancarbonyleinheiten mit zunehmender Dehnung auf (Abb. 5.2.31).



a)

b)

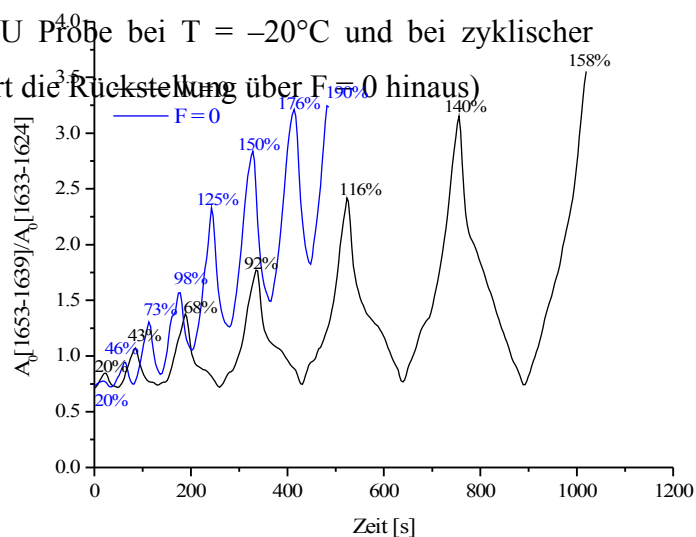
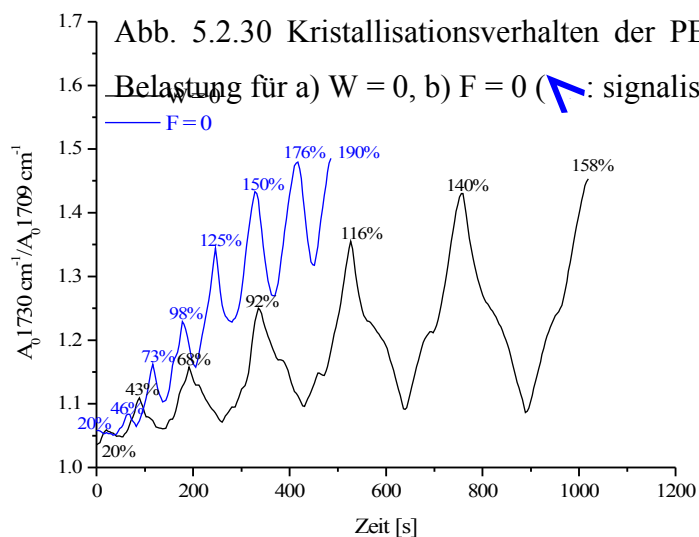
Abb. 5.2.29 Orientierungsfunktionen der PEUU Probe bei  $T = -20^\circ\text{C}$  und bei zyklischer Belastung für a)  $W = 0$ , b)  $F = 0$



a)

b)

Abb. 5.2.30 Kristallisationsverhalten der PEUU Probe bei  $T = -20^\circ\text{C}$  und bei zyklischer Belastung für a)  $W = 0$ , b)  $F = 0$  (↗: signalisiert die Rückstellung über  $F=0$  hinaus)



a)

b)

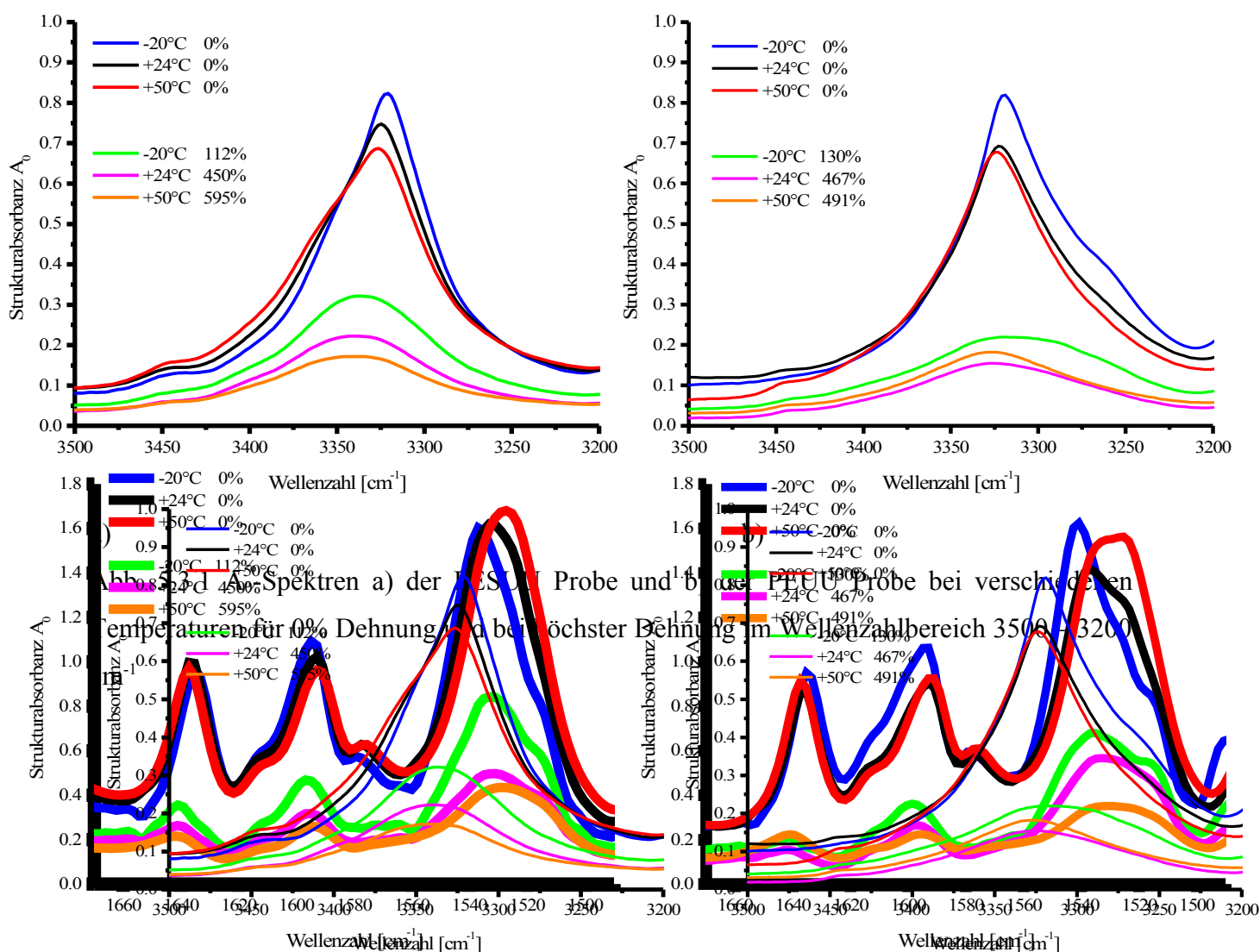
Abb. 5.2.31 a)  $A_0 \nu(\text{C=O})_{\text{urethan frei}}/A_0 \nu(\text{C=O})_{\text{urethan geb}}$  und b)  $A_0 \text{ Amid I } \nu(\text{C=O})_{\text{urea schwach}}/A_0 \text{ Amid I } \nu(\text{C=O})_{\text{urea stark}}$  der PEUU Probe bei  $T = -20^\circ\text{C}$  und bei zyklischer Belastung als Funktion der Dehnung

Infolge der Erhöhung des Ordnungsgrades der Weichsegmente nimmt die Intensität der kristallinitätsempfindlichen Bande bei  $997 \text{ cm}^{-1}$  beim Dehnen zu. Beim Entlasten gehen die Weichsegmente nicht in den Ausgangszustand zurück (Abb. 5.2.30b). Offensichtlich ist es auch der Fall wenn die Probe bis zu der Ausgangsposition  $L_0$  zurückgefahren wird. Die in der Abb. 5.2.30a mit dem Pfeil markierten Bereiche treten infolge der durchhängenden Folie bei der Rückstellung auf und sollten nicht berücksichtigt werden.

### 5.3 Vergleich der PESUU Probe mit der PEUU Probe anhand der mechanischen und spektroskopischen Daten

Das Eigenschaftsbild der untersuchten Polyurethanharnstoffelastomere ist unter anderem auf ihre charakteristische Segmentstruktur zurückzuführen. Die Hartsegmentdomänen sind in einer Weichsegmentmatrix dispergiert. Die Ethylendiamin-verlängerten Polyester- und Polyetherurethane auf MDI-Basis zeigen wegen der unterschiedlichen chemischen Natur ihres Weichsegmentes verschiedene Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen den Segmenten, die in hohem Maße die übermolekulare Ordnungsstruktur bestimmen und somit auch die mechanischen und strukturellen Eigenschaften der PESUU sowie der PEUU Probe unter dem Einfluss der Zugbelastung bei verschiedenen Temperaturen beeinflussen.

In den Abb. 5.3.1 und 5.3.2 sind charakteristische Wellenzahlbereiche in den Spektren der beiden Polymere bei 0% und bei höchster Dehnung für verschiedene Temperaturen dargestellt. Sowohl die PESUU als auch PEUU Probe zeigen eine Verschiebung der Amid I v ( $\text{C=O}$ )<sub>urea</sub>- und der  $\nu(\text{NH})$ -Banden nach größeren Wellenzahlen mit Temperaturerhöhung und mit fortschreitender Dehnung infolge der Schwächung der intermolekularen Wasserstoffbrückensysteme. Mit sinkender Temperatur verringert sich die Intensität der freien  $\nu(\text{NH})$ -Absorption bei  $3446\text{ cm}^{-1}$  entsprechend der Zunahme der assoziierten NH-Funktionalitäten.





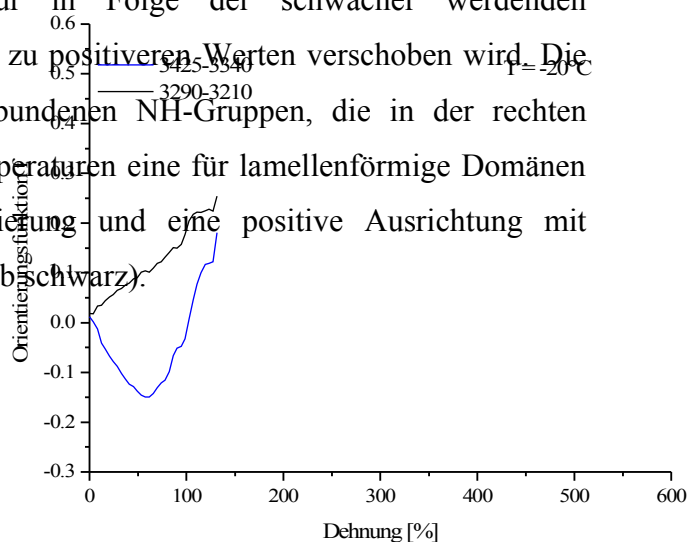
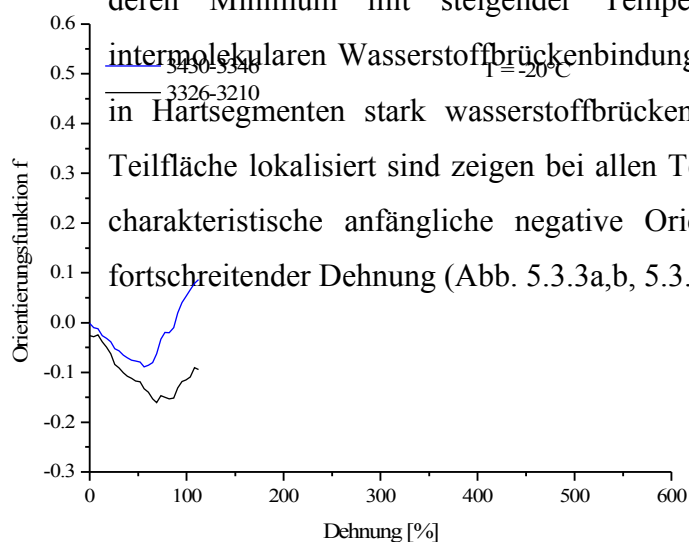
a)

b)

Abb. 5.3.2 A<sub>0</sub>-Spektren a) der PESUU Probe und b) der PEUU Probe bei verschiedenen Temperaturen für 0% Dehnung und bei höchster Dehnung im Wellenzahlbereich 1670 – 1490 cm<sup>-1</sup>

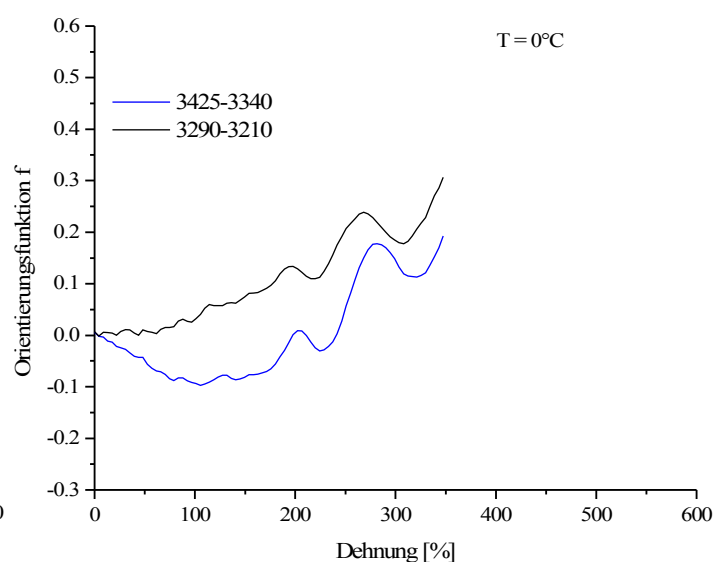
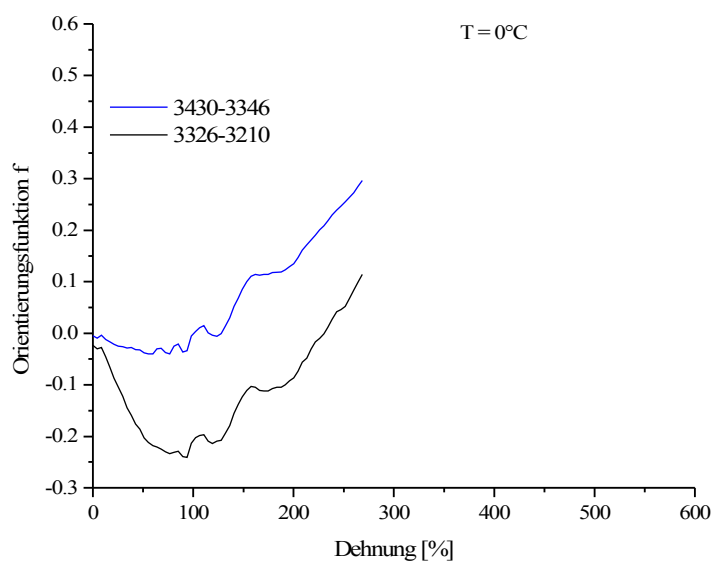
Da der 1. Oberton der Ester  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Valenzschwingung im gleichen Wellenzahlbereich absorbiert ist dieser Effekt bei der PESUU Probe weniger ausgeprägt.

Die breite unsymmetrische NH-Absorption, die verschiedene NH-Funktionalitäten repräsentiert weist eine temperaturabhängige Änderung ihrer Bandenform auf. Während die Variation der Temperatur im Falle der PESUU Probe vor allem zu Veränderungen der linken Teilfläche führt wird bei der PEUU Probe der rechte  $\nu(\text{NH})$ -Bereich beeinflusst. Das Orientierungsverhalten der entsprechenden NH-Funktionalitäten bei verschiedenen Temperaturen (Abb. 5.3.3, 5.3.4) und die NH/ND-Isotopenaustauschexperimente der beiden Polymere bei Raumtemperatur (Abb. 5.3.5, 5.3.6) ergaben, dass im Falle der Polyesterweichsegmentprobe die linke Teilfläche der  $\nu(\text{NH})$ -Absorption im wesentlichen die in Weichsegmenten lokalisierten NH-Gruppen repräsentiert, die durch Deuterium ausgetauscht werden (Abb. 5.3.5a und 5.3.7a). Die entsprechenden Orientierungsfunktionen (Abb. 3.3.3a,b, 5.3.4a,b blau) weisen eine temperaturabhängige Negativorientierung auf, deren Minimum mit steigender Temperatur in Folge der schwächer werdenden intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zu positiveren Werten verschoben wird. Die in Hartsegmenten stark wasserstoffbrückengebundenen NH-Gruppen, die in der rechten Teilfläche lokalisiert sind zeigen bei allen Temperaturen eine für lamellenförmige Domänen charakteristische anfängliche negative Orientierung und eine positive Ausrichtung mit fortschreitender Dehnung (Abb. 5.3.3a,b, 5.3.4a,b schwarz).



a)

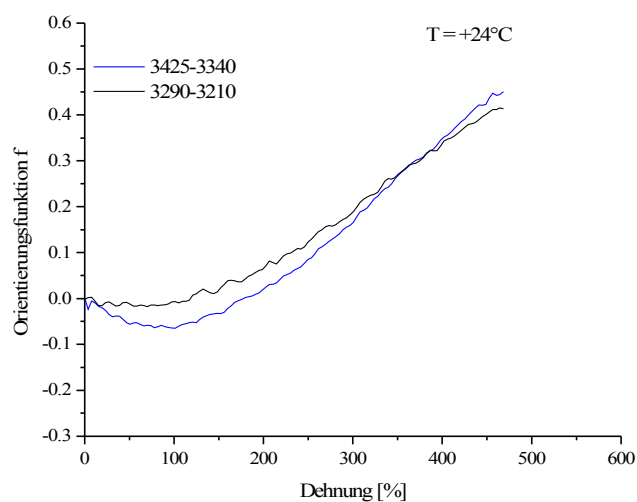
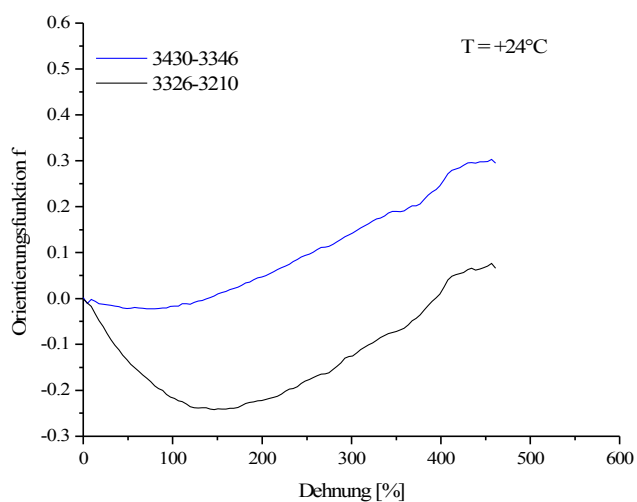
c)



b)

d)

Abb. 5.3.3 Orientierungsfunktionen der verschiedenen NH-Funktionalitäten der PESUU Probe bei a)  $-20^\circ\text{C}$ , b)  $0^\circ\text{C}$  und der PEUU Probe bei c)  $-20^\circ\text{C}$ , d)  $0^\circ\text{C}$



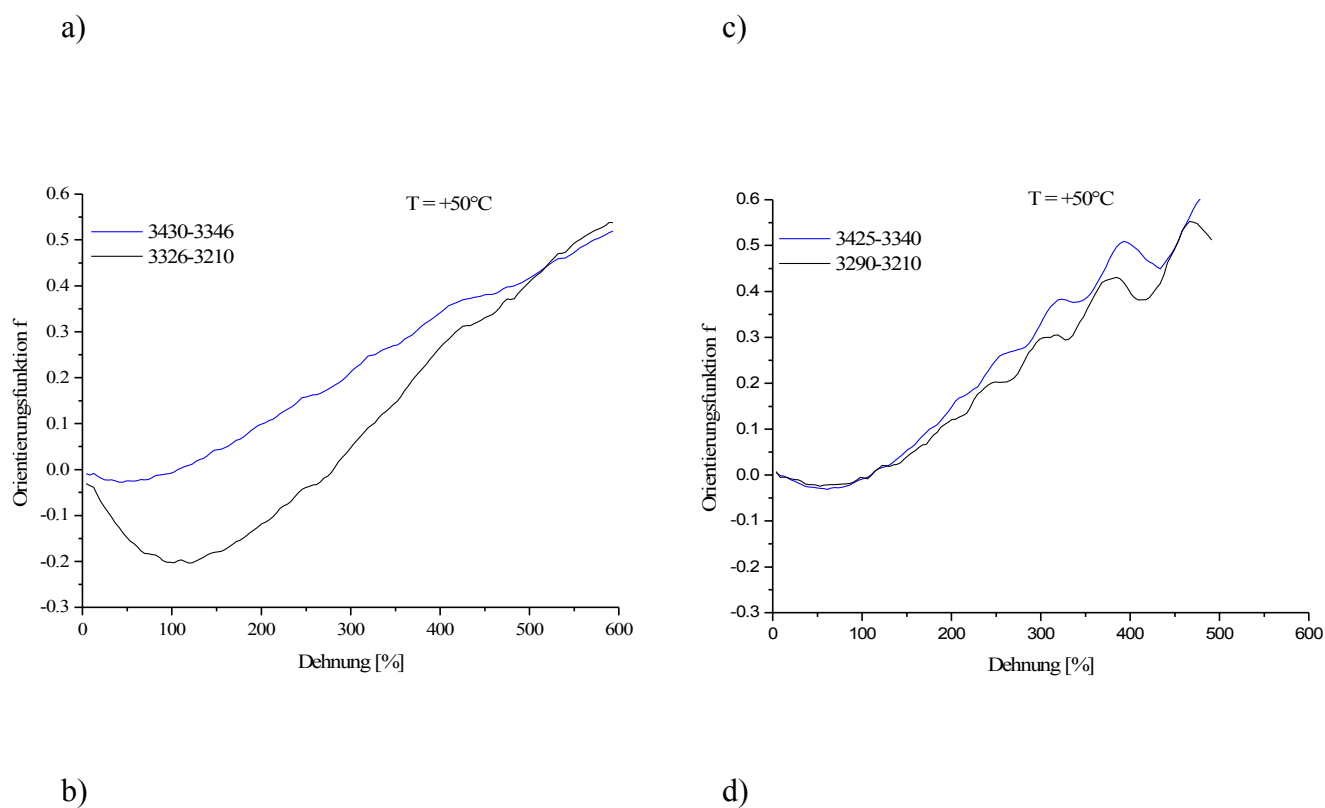
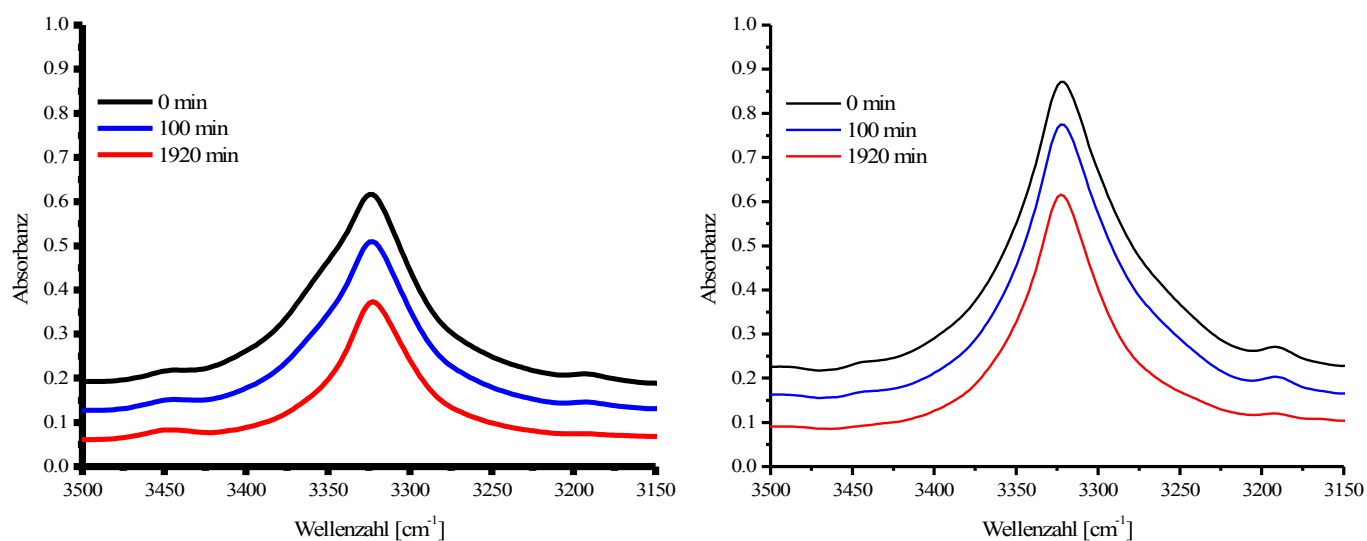


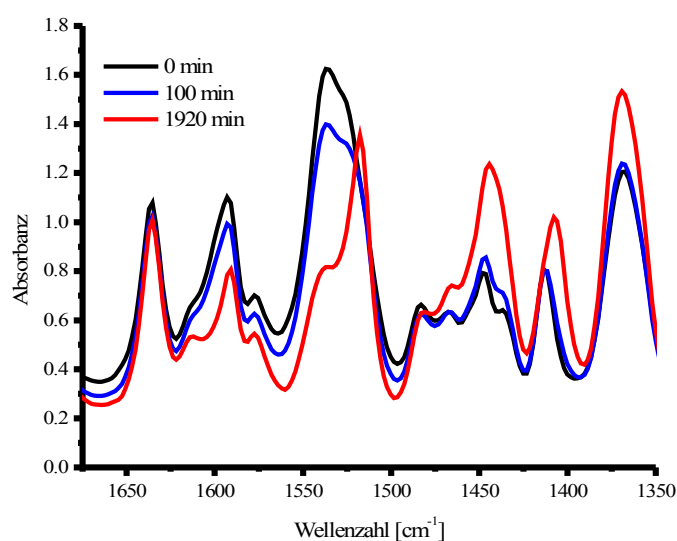
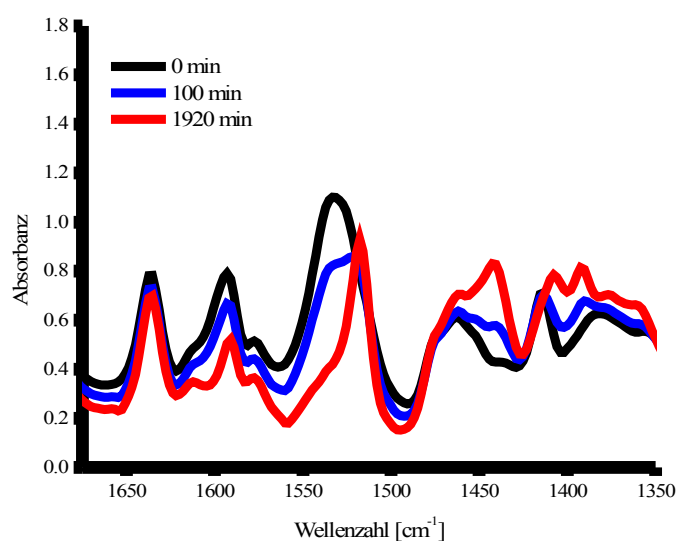
Abb. 5.3.4 Orientierungsfunktionen der verschiedenen NH-Funktionalitäten der PESUU Probe bei a)  $+24^{\circ}\text{C}$ , b)  $+50^{\circ}\text{C}$  und der PEUU Probe bei c)  $+24^{\circ}\text{C}$ , d)  $+50^{\circ}\text{C}$



a)

b)

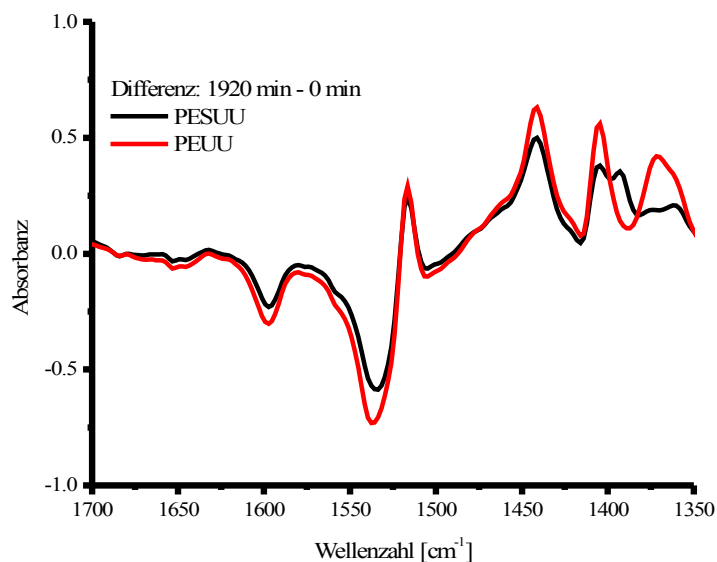
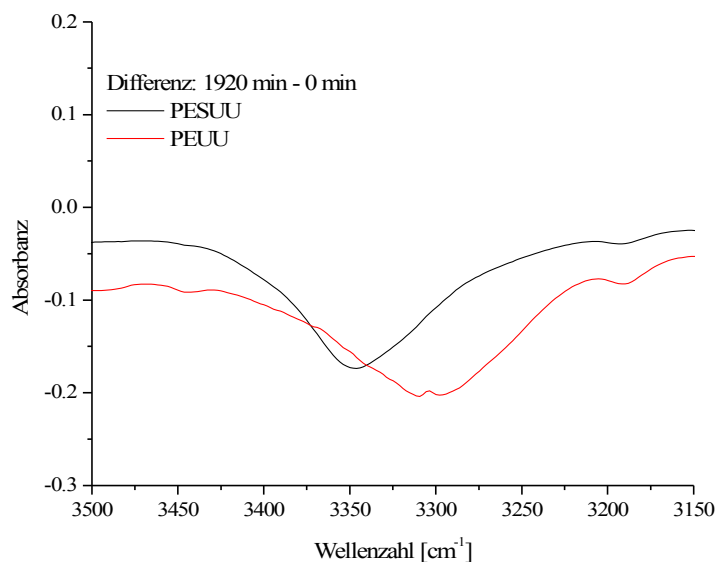
Abb. 5.3.5 FT-MIR Spektren a) der PESUU und b) der PEUU Probe im Wellenzahlbereich 3500-3150  $\text{cm}^{-1}$  bei ausgewählten Deuterierungszeiten



a)

b)

Abb. 5.3.6 FT-MIR Spektren a) der PESUU und b) der PEUU Probe im Wellenzahlbereich 1700-1350  $\text{cm}^{-1}$  bei ausgewählten Deuterierungszeiten



### Abb. 5.3.7 Spektrensubtraktion der PESUU und der PEUU Probe

Die Abb. 5.3.5 und 5.3.6 zeigen die MIR-Spektren, die während der Deuterierung der beiden Proben aufgenommen wurden.

Durch eine Subtraktion eines Ausgangsspektrums  $t = 0$  min von einem Spektrum nach beendetem NH/ND-Isotopenaustausches  $t = 1920$  min (Abb. 5.3.7) kann deutlich gemacht werden, welche NH-Bereiche deuteriert wurden. Bei der PESUU Probe wurden vor allem die für die linke Teilfläche der  $\nu(\text{NH})$ -Bande charakteristischen NH-Protonen durch Deuterium substituiert.

Im Falle der Polyetherweichsegmentprobe charakterisiert die rechte Teilfläche im wesentlichen die NH-Bereiche in Weichsegmenten, die für das Deuterierungsmittel zugänglich sind (Abb. 5.3.5b und 5.3.7a). Die in der Abb. 5.3.3c dargestellten Orientierungsfunktionen der stark wasserstoffbrückengebundenen NH-Funktionalitäten (rechte Teilfläche) bei  $-20^\circ\text{C}$  zeigen eine für Weichsegmente charakteristische positive Ausrichtung mit zunehmender Dehnung (Abb. 5.3.3c). Dabei weist die  $\nu(\text{NH})$ -Bande einen starken Dichroismus auf. Mit fortschreitender Verstreckung verschiebt sich besonders die  $\nu(\text{NH})$ -Absorption bei der parallelen Polarisierung nach größeren Wellenzahlen. Da aber bei der Berechnung der Strukturabsorbanz die senkrechte Komponente zwei Mal berücksichtigt wird beobachtet man bei höchster Dehnung diesen Effekt nicht (Abb. 5.3.1b). Mit Temperaturerhöhung registriert man eine Abnahme der Orientierung und bei  $+50^\circ\text{C}$  zeigen dann die aus der linken und aus der rechten Teilflächen abgeleiteten Orientierungsfunktionen einen identischen Verlauf (Abb. 5.3.4d).

Die anfängliche Negativorientierung, die aus der linken Teilfläche abgeleitet wurde und deren Minimum mit steigender Temperatur zu positiveren Werten verschoben wird, deutet darauf hin, dass dieser Bereich im wesentlichen die in Hartsegmenten schwach H-gebundenen NH-Gruppen repräsentiert.

Die Abb. 5.3.8 zeigt die anhand der  $\nu(\text{NH})$ -Bande ausgewerteten Prozentanteile der zugänglichen NH-Bereiche der PESUU und der PEUU Proben. In den ersten 10 Minuten wurden die freien, nicht wasserstoffbrückegebundenen NH-Gruppen der beiden Proben durch Deuterium substituiert. Die PEUU Probe zeigt mit fortschreitender Deuterierungszeit eine niedrigere Austauschgeschwindigkeit im Vergleich zu der PESUU Probe. Zusätzlich wurde für beide Polymere die Zugänglichkeit für verschiedene NH-Bereiche ausgewertet. In der Tab. 5.3.1 sind die Integrationsgrenzen für die entsprechenden NH-Bereiche zusammengefasst.

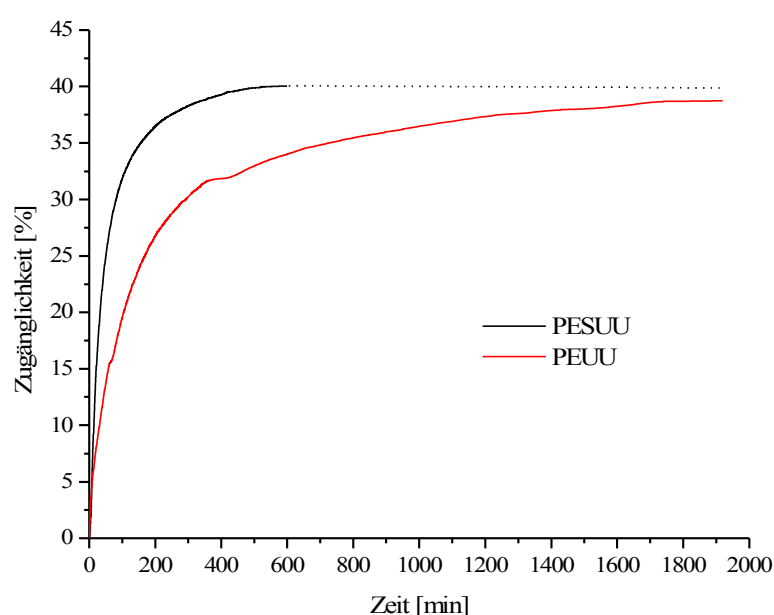


Abb. 5.3.8 Zugänglichkeit der PESUU und PEUU Proben für den H/D-Austausch ausgewertet mit der  $\nu(\text{NH})$ -Absorption ( $3485\text{ cm}^{-1}$ - $3210\text{ cm}^{-1}$ ) für PESUU (—, der strichlierte Teil überbrückt den Zeitraum in dem nicht gemessen wurde mit der letzten Messung bei 1920 min) und ( $3470\text{ cm}^{-1}$ - $3210\text{ cm}^{-1}$ ) für PEUU (—) als Funktion der Deuterierungsdauer

Tab. 5.3.1 Integrationsgrenzen für die Bandenintegration der verschiedenen NH-Bereiche

Absorptionsbande	Integrationsgrenzen für die PESUU Probe	Integrationsgrenzen für die PEUU Probe
------------------	---	--

$\nu(\text{NH})_{\text{gesamt}}$ schwarz	3485-3210	3470-3210
$\nu(\text{NH})_{\text{linke Teilfläche}}$ rot	3430-3346	3430-3346
$\nu(\text{NH})_{\text{max}}$ grün	3346-3290	3346-3290
$\nu(\text{NH})_{\text{rechte Teilfläche}}$ blau	3290-3210	3290-3210

Die Abb. 5.3.9 zeigt den für verschiedene zugängliche NH-Bereiche ausgewerteten Anteil der ausgetauschten NH-Gruppen.

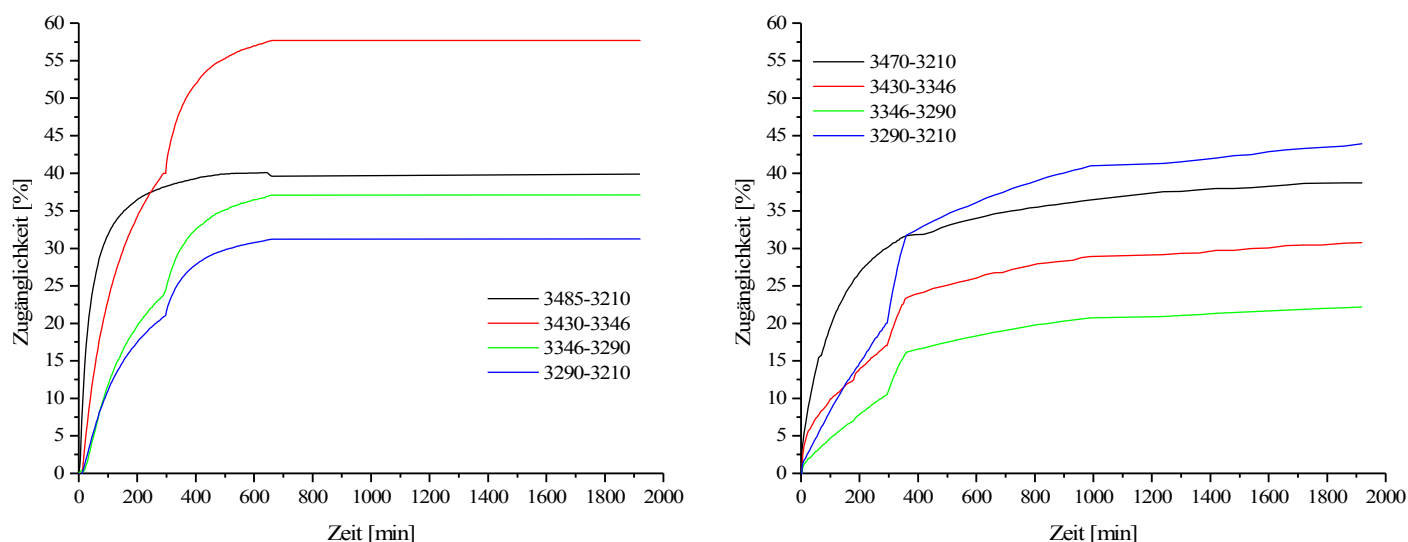


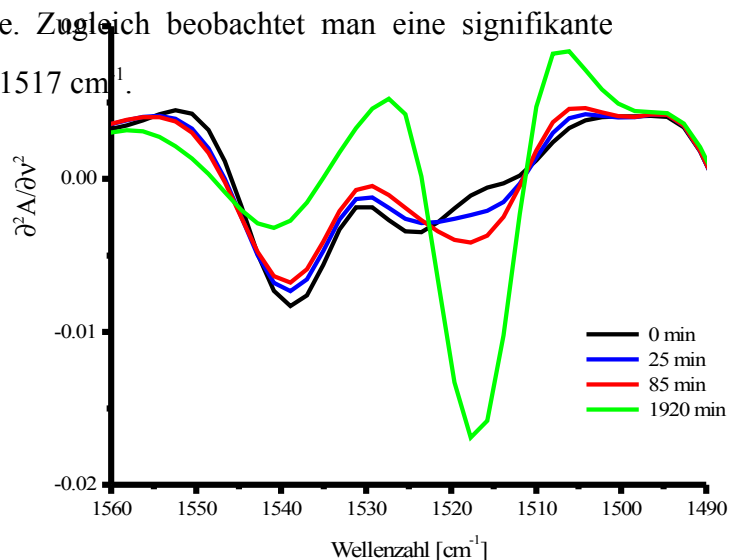
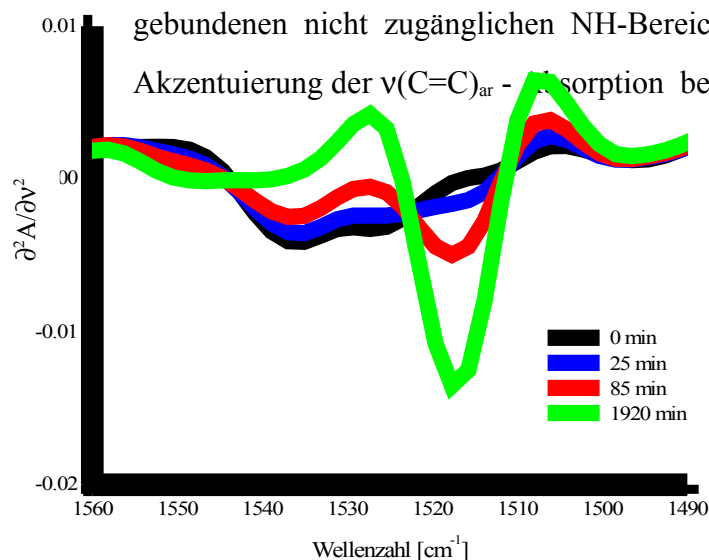
Abb. 5.3.9 Zugänglichkeit der PESUU und der PEUU Proben für den H/D-Austausch ausgewertet für verschiedene NH-Funktionalitäten als Funktion der Deuterierungsdauer

Im Falle der PESUU Probe registriert man eine deutlich größere Zugänglichkeit für den H/D-Austausch der schwach wasserstoffbrückengebundenen NH-Gruppen in Weichsegmenten, die in der linken Teilfläche der  $\nu(\text{NH})$ -Bande lokalisiert sind. Das Absorptionsmaximum und die rechte Teilfläche der  $\nu(\text{NH})$ -Bande charakterisiert die stark in Wasserstoffbrücken gebundenen NH-Gruppen. Entsprechend beobachtet man einen reduzierten Isotopenaustausch. Wegen starker Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Sauerstoff des Polyetherweichsegmentes<sup>[12,15,47]</sup> sind die in Weichsegment dispergierten NH-Gruppen der PEUU Probe in der rechten NH-Teilfläche vertreten. Dieser Bereich zeigt auch den größten

Anteil der ausgetauschten NH-Funktionalitäten im Vergleich zu den anderen NH-Bereichen. Das Absorptionsmaximum charakterisiert stark wasserstoffbrückengebundene NH-Gruppen, die schwerer zugänglich sind. Die für die Gesamtfläche der  $\nu(\text{NH})$ -Bande ausgewertete Zugänglichkeit der beiden Polymere stellt einen Mittelwert für alle NH-Gruppen dar. Der steile Anstieg zu Beginn der Deuterierung charakterisiert die leicht zugänglichen NH-Funktionalitäten, wobei die PESUU Probe – bedingt durch die schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen zwischen NH- und C=O-Funktionalitäten – allerdings eine höhere Austauschgeschwindigkeit als die PEUU Probe aufweist. Bei vergleichbarer Anzahl der Harnstoff- und Urethaneinheiten in den beiden Polymertypen zeigt die PESUU Probe insgesamt eine etwa vergleichbare Zugänglichkeit zur PEUU Probe (Abb. 5.3.8, 1920 min).

Die Absorptionsbande bei  $1592\text{ cm}^{-1}$  wurde für beide untersuchten Polymere im Gegensatz zu früheren Arbeiten<sup>[20]</sup> der  $\delta(\text{NH})_{\text{ar urea}}$  und  $\delta(\text{NH})_{\text{urethan}}$  - Deformationsschwingung zugeordnet. Dementsprechend beobachtet man eine Verschiebung dieser Bande nach höheren Wellenzahlen mit sinkender Temperatur infolge der zunehmenden Stabilisierung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (Abb. 5.3.2). Mit fortschreitendem Isotopenaustausch werden die zugänglichen NH-Protonen durch Deuterium substituiert und die verbleibende Bande charakterisiert dann die nichtdeutierten kristallinen Bereiche der beiden Polyurethanharnstoffelastomere (Abb. 5.3.6).

Die Amid II  $\delta(\text{N-H})_{\text{urethan}} + \nu(\text{C-N})$  - Kombinationsbande, die im Falle der PESUU Probe bei  $1533\text{ cm}^{-1}$  und im Falle der PEUU Probe bei  $1538\text{ cm}^{-1}$  liegt wird ebenfalls mit Temperaturabnahme nach höheren Wellenzahlen verschoben. In der Abb. 5.3.10 sind die Derivativspektren (2. Ableitung) der PESUU und der PEUU Proben bei ausgewählten Deuterierungszeiten im  $1560 - 1490\text{ cm}^{-1}$  Wellenzahlbereich dargestellt. Mit fortschreitender Deuterierung nimmt die Intensität der Amid II  $\delta(\text{N-H})_{\text{urethan}} + \nu(\text{C-N})$ -Bande ab und verschiebt sich nach höheren Wellenzahlen. Die nach beendetem NH/ND-Isotopenaustausch verbleibende Absorption charakterisiert die durch Wasserstoffbrücken in verschiedener Weise gebundenen nicht zugänglichen NH-Bereiche. Zugleich beobachtet man eine signifikante





a)

b)

Abb. 5.3.10 FT-MIR-Spektren (2. Ableitung) a) der PESUU und b) der PEUU Proben bei ausgewählten Deuterierungszeiten

In den Abb. 5.3.11 und 5.3.12 sind die Spannungs-Dehnungs-Diagramme und die Orientierungsfunktionen der Weich- sowie Hartsegmente der beiden untersuchten Polyurethanharnstoffe bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

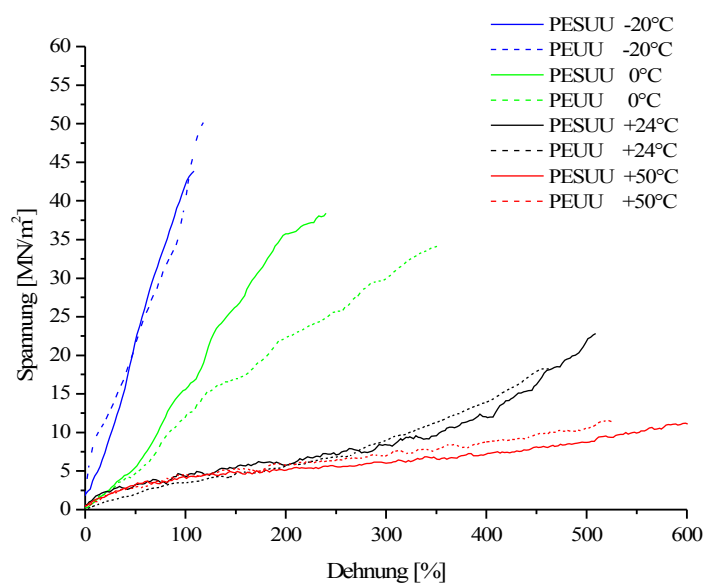
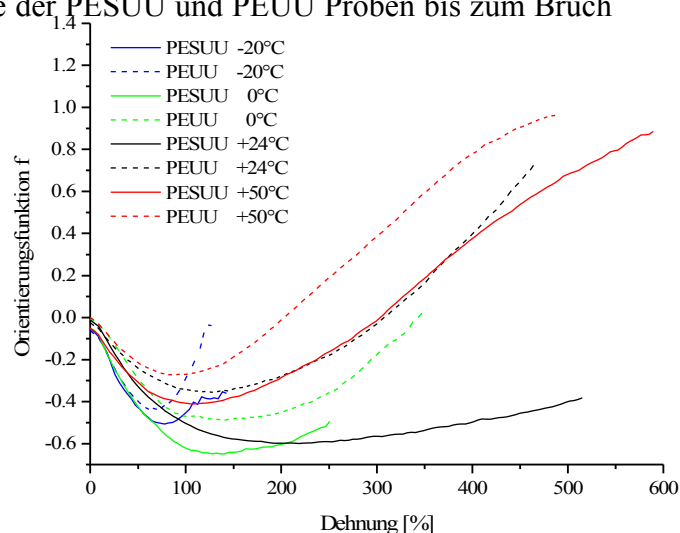
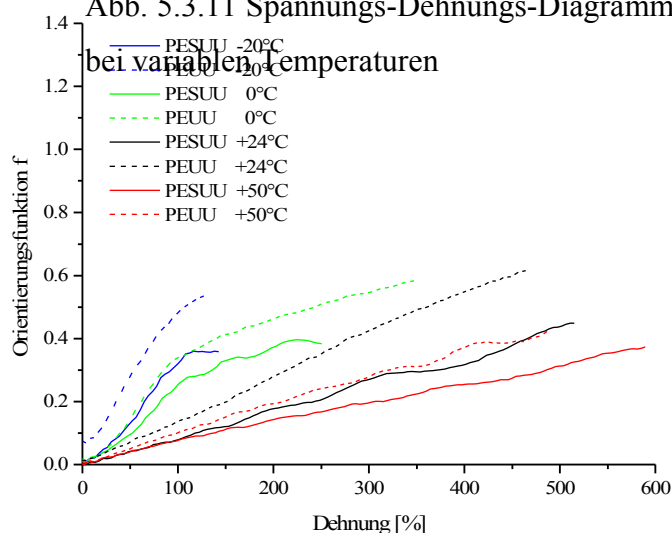


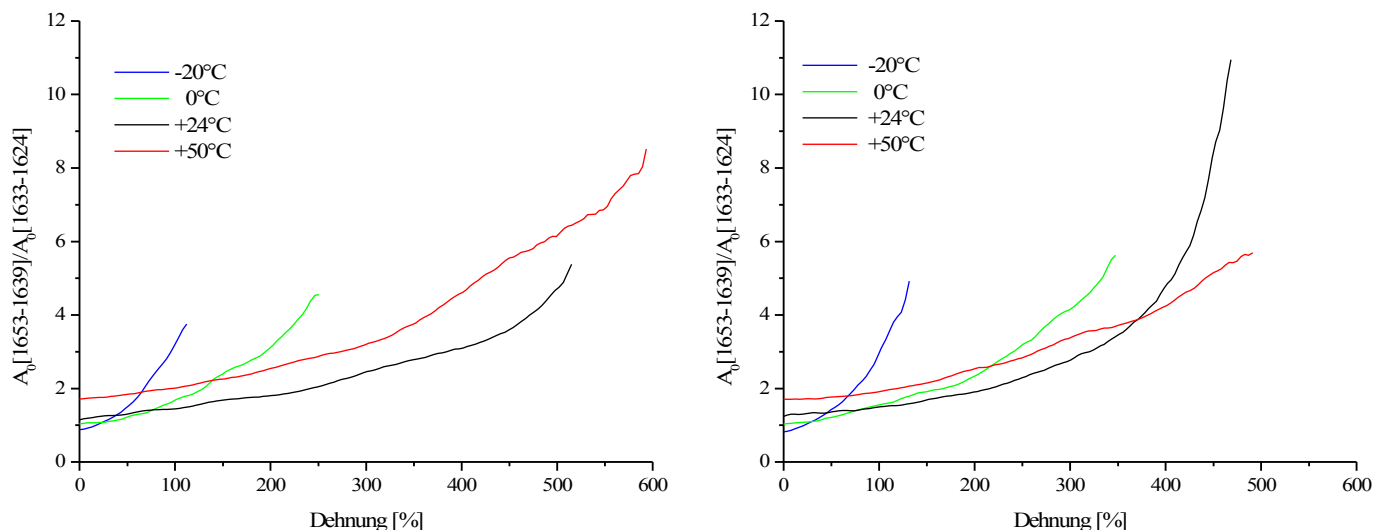
Abb. 5.3.11 Spannungs-Dehnungs-Diagramme der PESUU und PEUU Proben bis zum Bruch bei variablen Temperaturen



a)

b)

Abb. 5.3.12 Orientierungsfunktionen der a) Weichsegmente und b) Hartsegmente der PESUU und PEUU Proben als Funktion der Dehnung bei verschiedenen Temperaturen



a)

b)

Abb. 5.3.13  $A_0$  Amid I  $\nu(\text{C=O})_{\text{urea schwach}}/A_0$  Amid I  $\nu(\text{C=O})_{\text{urea stark}}$  a) der PESUU und b) der PEUU Proben als Funktion der Dehnung bis zum Bruch

Die Orientierungsfunktionen der Weichsegmente der beiden Polyurethanharnstoffe, die mit der  $\nu(\text{CH}_2)$ -Valenzschwingung charakterisiert wurden, weisen eine positive Ausrichtung bei allen Temperaturen mit zunehmender Dehnung auf, wobei die PEUU Probe bei allen Temperaturen eine bessere Orientierung als die PESUU Probe zeigt (Abb. 5.3.12a).

Die mit der Valenzschwingung der Amid I  $\text{C=O}_{\text{urea}}$ -Gruppe charakterisierte Hartsegmentorientierung der PESUU und der PEUU Proben ist in der Abb. 5.3.12b als Funktion der Dehnung bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

Während einer kontinuumsmechanischen Affin-Deformation bei kleinen Dehnungen drehen sich die Domänen pseudoaffin in die Streckrichtung, dabei zeigen die lamellenförmigen Hartsegmente eine negative Orientierung. Eine Verschiebung der Negativorientierung der PESUU Probe zu größeren Negativwerten bei allen Temperaturen im Vergleich zu der PEUU Probe deutet auf einen besonders hohen Hartsegmentgehalt lamellenförmiger Domänen im Falle des Polyesterurethanharnstoffes hin. Wegen der Ausbildung intermolekularer H-Brücken wird die Absorptionsbande der NH-Valenzschwingung nach kleineren und die entsprechende Absorptionsbande der NH-Deformationsschwingung nach höheren Wellenzahlen verschoben. Dabei ist im Falle der PEUU Probe die durchschnittliche Bindung der NH-Funktionalitäten über H-Brücken stärker als bei der PESUU Probe. Dieser Unterschied ist auf die stärkeren H-Brücken der NH-Harnstoff- und NH-Urethaneinheiten zum Sauerstoff des Polyethers zurückzuführen. Im Polyetherurethanharnstoff ist somit die Bildung fibrillärer Domänen und die Affinität der Hartsegmente zu den Weichsegmenten begünstigt.

Je mehr sich die Weichsegmente strecken, desto stärker wird die molekularmechanische Kraftübertragung durch die einzelnen Ketten auf die Hartsegmente, die schließlich teilweise zerstört werden. Man registriert eine Lockerung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Harnstoffcarbonyleinheiten mit zunehmender Dehnung und Temperatur (Abb. 5.3.13). Mit Temperaturabnahme und unter dem Einfluss der Zugkräfte wird ein höherer Ordnungsgrad der Polyetherweichsegmente, der zum einen auf eine größere Beweglichkeit einer Polyetherweichsegmentmatrix und zum anderen auf stärkere H-Brückenbindungen zwischen den NH-Gruppen und dem Sauerstoff des Polyethers zurückzuführen ist, erreicht. Entsprechend beobachtet man bei -20°C im Falle der PEUU Probe die für Weich- und Hartsegmente charakteristische Orientierung der NH-Funktionalitäten, die in Weichsegment- und Hartsegmentdomänen vertreten sind (Abb. 5.3.3c). Dagegen zeigen die entsprechenden NH-Bereiche des Polyesterurethanharnstoffes eine negative Orientierung der lamellenförmigen Domänen (Abb. 5.3.3a).

Im Falle der PEUU Probe erfolgt der Übergang von der kontinuums- zur molekularmechanischen Kraftübertragung schneller als im Falle der PESUU Probe bedingt durch kleinere Domänen der lamellaren Hartsegmente des Polyetherurethanharnstoffes. Man beobachtet fast immer eine Verschiebung des Minimums der Negativ-Orientierung der Hartsegmente der Polyeterweichsegmentprobe zu kleineren Dehnungen und eine höhere positive Orientierung bei höchster Dehnung im Vergleich zu der Polyesterweichsegmentprobe.

Die Entmischung der Hartsegmente in der Polyethermatrix und damit die Differenzierung deren Orientierungsfunktionen nimmt mit abnehmender Temperatur zu (Abb. 5.3.3c,d, 5.3.4c,d). Dagegen ist die Differenzierung der Orientierungsfunktionen der in Hart- und Weichsegmenten vertretenen NH-Gruppen im Falle des Polyesterurethanharnstoffes bei Raumtemperatur am größten (Abb. 5.3.3a,b, 5.3.4a,b). Dadurch ändern sich die Wechselwirkungen zwischen den Domänen und damit auch die innere Spannungsverteilung, die zu den unterschiedlichen Orientierungseffekten und mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur und der Deformation führt.

## 6 Literaturverzeichnis

- 1 G. W. Becker, D. Braun  
Kunststoff Handbuch, Bd. 7: Polyurethane, Hanser Verlag, München, 1993
- 2 G. Oertel, G. Loew

- Geschichte einer Erfindung, Kunststoffe, **75 (9)**, V-XIV (1985)
- 3 M. G. Elias  
Makromoleküle, Band 3, Wiley VCH Verlag, Weinheim, 2001
  - 4 W. Michaeli  
Einführung in die Kunststoffverarbeitung, Hanser Verlag, München, 1999
  - 5 M. Lechner, K. Gehrke, E. Normeier  
Makromolekulare Chemie, Birkhäuser Verlag, Berlin, 2003
  - 6 B. Erman, J. E. Mark  
Structures and Properties of Rubberlike Networks, Oxford University Press,  
New York, 1997
  - 7 E. Klimov  
Macromol. Rapid Commun., **26**, 1093-1098 (2005)
  - 8 J. Furukawa  
Physical Chemistry of Polymer Rheology, Springer Verlag, Berlin, 2003
  - 9 W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr  
Density functional theory of electronic structure, J. Phys. Chem. **100**, 12974 (1996)
  - 10 P. Hohenberg, W. Kohn,  
Phys. Rev. B, 1964, **136**, 864-871(1964)
  - 11 W. Kohn, L. J. Sham  
Phys. Rev. A, **140**, 1133-1138 (1965)
  - 12 J. Dechant  
Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren, Akademie Verlag,  
Berlin, 1972
  - 13 R. Bonart, K. Hoffmann  
Colloid & Polymer Science, **262**, 1-8 (1984)
  - 14 S. Vinogradov  
Hydrogen Bonding, VNR Verlag, New York, 1971
  - 15 G. Geiseler, H. Seidel  
Die Wasserstoffbrückenbindung, Vieweg Verlag, Braunschweig, 1977
  - 16 G. Vinogradov, A. Malkin  
Rheology of Polymers, Springer-Verlag, Berlin, 1980
  - 17 G. Bartenev, J. Zelenev  
Physik der Polymere, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1979

- 18 B. Tieke  
Makromolekulare Chemie, VCH Verlag, Weinheim, 1997
- 19 P. Atkins  
Physikalische Chemie, VCH Verlag, Weinheim, 1990
- 20 S. Michel  
Rheo-Optical FTIR-Spectroscopy of Polyurethanes, Dissertation, Universität Essen  
1999
- 21 R. Bonart, K. Hoffmann  
Colloid & Polymer Sci. **260**, 268-277 (1982)
- 22 A. Franck  
Kunststoff-Kompodium, Vogel Verlag, Würzburg, 1996
- 23 H. Domininghaus  
Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI Verlag, Düsseldorf, 1988
- 24 E. Riedel  
Anorganische Chemie, VCH Verlag, Weinheim, 1995
- 25 H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawate, H. M. Heise  
Near-Infrared Spektroskopie, VCH Verlag, Weinheim, 2002
- 26 H. Volkmann  
Handbuch der Infrarot-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim, 1972
- 27 F. B. van Duijneveldt  
J. Chem. Phys. **49**, 1424 (1968)
- 28 C. Lee, W. Yang, P. R. G.  
Phys. Rev., **38**, 785 (1988)
- 29 A. D. Becke  
J. Chem. Phys., **101** (8), 6834 (1994)
- 30 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh  
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme Verlag, New York,  
2005
- 31 H. Günzler, H. Böck  
IR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim, 1983
- 32 G. Wedler  
Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Wiley VCH, Weinheim, 2004
- 33 H. Naumer, W. Heller  
Untersuchungsmethoden in der Chemie, Thieme Verlag, New York, 1986

- 34 B. Schrader  
Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Applications,  
VCH Verlag, Weinheim, 1995
- 35 Industrievereinigung Chemiefaser E. V.
- 36 T. Tanaka, T. Yokoyama  
Quantitative study on hydrogen bonding between urethane compounds und ethers by  
infrared spectroscopy, J. Polym, Sci. Part A, 6 (1968)
- 37 R. W. Seymour, G. M. Estes, S. L. Cooper  
Infrared studies on segmented polyurethane elastomers,  
Macromolecules, **3**, 579-583 (1970)
- 38 W. J. Macknight, M. Yang  
Properties structure relationships in polyurethane: Infrared studies  
J. Polym. Sci. Symp., **42**, 817-832 (1973)
- 39 C. Li, J. G. Homan, R. A. Phillips, S. L. Cooper  
Recent developments in polyurethanes and interpenetrating polymeric networks  
Kurt C. Frisch Symposium, 1988
- 40 M. M. Coleman, D. J. Skrovanek, J. Hu, P. c.Painter  
Macromolecules, **21**, 59 (1988)
- 41 H. S. Lee, Y. K.Wang, S. L. Hsu  
Macromolecules, **20**, 2089 (1987)
- 42 S. Michel  
Dissertation, Universität GH Essen, 1999
- 43 H. W. Siesler  
Rheo-Optical FTIR Spectroscopy of Macromolecules in Advances in Applied Fourier  
Transform Infrared Spectroscopy, Wiley Verlag, Weinheim, 1988
- 44 Dr. G. Hoffmann, private Mitteilungen
- 45 A. Ameri-Paßmann  
Dissertation, Universität GH Essen, 1998
- 46 D. Skoog, D. West, F. Holler  
Fundamentals of Analytical Chemistry, Saunders College Publishing, New York, 1997
- 47 M. Coleman, M. Sobkowiak, G. Pehlert, P. Painter  
Infrared temperature studies of a simple polyurea  
Macromol. Chem. Phys. **198**, 117-136 (1997)
- 48 J. E. Mark

- Some recent theory, experiments, and simulations on rubberlike elasticity  
J. Phys. Chem. **107**, 903-913 (2003)
- 49 H. M. James, E. Guth  
J. Chem. Phys. **15**, 669 (1947)
- 50 H. M. James, E. Guth  
J. Chem. Phys. **21**, 1039 (1953)
- 51 F. T. Wall  
J. Chem. Phys. **10**, 485 (1942)
- 52 F. T. Wall, P. Flory  
J. Chem. Phys. **19**, 1435 (1951)
- 53 A. Franck  
Kunststoff-Kompodium, Vogel Verlag, Würzburg, 1996
- 54 M. Filatov and W. Thiel  
Exchange-Correlation Density Functional Beyond the Gradient Approximation  
Phys. Rev. A., **57**, 189-199 (1998)
- 55 C. Hepburn  
Senior Lecturer in Rubber Technology (1969-1991)  
Institute of Polymer Technology and Materials Engineering, Loughborough University  
of Technology, Elsevier applied Science, London and New York
- 56 R. Bonart, G. Müller-Riederer  
Modellvorstellung zur Molekülorientierung in gedehnten segmentierten  
Polyurethanelastomeren  
Colloid & Polymer Sci, **259**, 926-936 (1981)